

①⑨ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

①⑫ Offenlegungsschrift  
①⑪ DE 39 22 539 A 1

②① Aktenzeichen: P 39 22 539.9  
②② Anmeldetag: 8. 7. 89  
②③ Offenlegungstag: 10. 1. 91

⑤① Int. Cl. 5:  
C 04 B 35/52

C 04 B 35/64  
C 04 B 41/85  
C 23 C 16/26  
H 05 B 3/14  
// (C 08 J 5/04,  
C 08 K 7:06,  
3:04) B 29 C 71/02

DE 39 22 539 A 1

⑦① Anmelder:  
Sintec Keramik GmbH, 8959 Buching, DE

⑦② Erfinder:  
Papenburg, Ulrich, Dipl.-Ing. (FH), 3167 Burgdorf,  
DE; Goetz, Ulrich, Dipl.-Ing., 8959 Buching, DE

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤④ Verfahren zur Herstellung von hochpräzisen Heizelementen aus C F C

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung von hochpräzisen Heizelementen aus CFC mit einem definierten elektrischen Widerstand und einer äußerst homogenen Temperaturverteilung wird über die Gasphaseninfiltration bzw. -beschichtung (CVI/CVD) mit pyrolytischem Kohlenstoff der elektr. Widerstand eingestellt bzw. korrigiert und weiterhin durch eine Gasphasenabscheidung (CVD) von pyrolytischem Kohlenstoff und/oder pyrolytischem Bornitrid und/oder pyrolytischem Siliciumcarbid und/oder Kombinationen dieser eine oder mehrere Schutzschichten beliebiger Stärke auf der CFC-Heizelement-Oberfläche selbst oder auf einer pyrolytischen Kohlenstoffzwischen-schicht rißfrei abgeschieden werden können. Die so erhaltenen CFC-Heizelemente beliebiger Geometrie zeichnen sich je nach Anforderung durch eine hohe Festigkeit, eine hohe Dichte, eine ausgezeichnete Oxidationsbeständigkeit, eine hohe Reinheit, eine gute Abriebfestigkeit sowie nicht zuletzt durch eine hohe chemische Beständigkeit aus.

DE 39 22 539 A 1

## Verfahren zur Herstellung von hochpräzisen Heizelementen aus CFC

Der elementare Kohlenstoff liegt im wesentlichen in den Modifikationen Diamant (kubisch), Lonsdaleit (hexagonaler Diamant), Graphit (hexagonal) und in der nichtkristallinen amorphen Form als Ruß vor und zeichnet sich, bedingt durch die unterschiedlichen Kristallstrukturen, durch sehr unterschiedliche Eigenschaften aus. Grundsätzlich zählen die Kohlenwerkstoffe zu den keramischen Werkstoffen, obwohl sie sich in ihrer Herstellung als auch in ihren Eigenschaften erheblich von diesen unterscheiden. (Abb. 1)

Betrachtet man beispielsweise bei den C-Materialien die Modifikation Graphit, so zeichnet sich dieser durch ein höchst anisotropes Werkstoffverhalten aus und unterscheidet sich erheblich vom Diamant. Während der Diamant ( $\rho = 3,51 \text{ g/cm}^3$ ) strukturell vom Zinkblendegitter ableitbar ist und jedes C-Atom von vier anderen tetraedisch in einem Abstand von 154 pm (Koordinationszahl = 4) umgeben ist, die C-Atome über  $\sigma$ -Bindungen (= Elektronenpaarbindungen) verknüpft und so jedes C-Atom ein  $\text{SP}^3$ -Hybrid darstellt, ist das Graphitgitter ein typisches Schichtgitter mit Wabenstruktur und einer Dichte von nur  $\rho = 2,25 \text{ g/cm}^3$ . Zwar kommt es beim Graphit innerhalb der Schicht zu einem Atomabstand von nur 142 pm (geringer als Diamant) bei einem Bindungswinkel von  $120^\circ$ , jedoch liegt der C-Abstand zwischen den Schichten bei 335 pm und die Bindung erfolgt ausschließlich durch Van der Waal'sche Kräfte (= zwischenmolekulare Kräfte). Begutachtet man das Graphitgitter näher, so hat jedes C-Atom innerhalb der Schicht drei nächste Nachbarn und jedes zweite C-Atom liegt über bzw. unter einem Atom der Nachbarschicht und besitzt somit zwei ferne Nachbarn. Die zweite Hälfte aller Atome im Graphitgitter fortlaufend übereinander angeordnet sind (Stapelfolge A B A B ... = hexagonale Symmetrie). Neben dem hexagonalen Graphit darf die sogenannte rhomboedrische Form (max. 33% neben hexagonal) mit einer Schichtfolge A B C A B C nicht unerwähnt bleiben, welcher bei gleitender Verformung z. B. durch Mahlprozesse entsteht.

In Graphit besitzt jedes C-Atom vier ungepaarte Elektronen, von denen drei Elektronen für eine  $\sigma$ -Bindung verwendet werden und es so zu einer  $\text{SP}^2$ -Hybridorbitalbildung im Winkel von  $120^\circ$  kommt. Das vierte P-Elektron wird aber für eine sogenannte  $\pi$ -Bindung (= Doppelbindung) genutzt. Da alle diese Bindungen in einer Schicht vorliegen und die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten der  $\pi$ -Bindung bei allen Atomen gleich groß (Mesometrie) ist, kommt es zu einer sogenannten Aromatisierung der Graphitschichten und somit zur Aufteilung der  $\pi$ -Bindung auf alle Bindungen in einer Schicht, so daß praktisch überall eine  $1\frac{1}{3}$  Bindung vorliegt. Die folgende Abb. 2 zeigt die Kristallstrukturen verschiedener Kohlenstoffmodifikationen sowie die richtungsabhängigen Eigenschaften des graphitischen Kohlenstoffs.

Der Kohlenstoffaserverstärkte Kohlenstoff (CFC), auch als C/C, CFRC oder Carbon bekannt, ist eine sogenannte Faserverbundkeramik. Die Gruppe der Faserverbundkeramiken hat grundsätzlich als Ziel, durch maßgeschneiderte Kombinationen zweier unterschiedlicher Stoffe im Verbund als Summenwirkung verbesserte Werkstoffeneigenschaften zu erhalten.

Zum Beispiel wird der großtechnische Einsatz von keramischen Werkstoffen ( $\text{SiC}$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  etc.) dadurch behindert, daß diese monolytischen Keramiken ein sprödes Bruchverhalten aufweisen. Um diese Keramiken duktiler zu machen bzw. die Problematik der Sprödigkeit zu entschärfen, wurde der Weg der Faserverstärkung bzw. der Dispersionskeramik eingeschlagen.

Im weitesten Sinne sind Verbundwerkstoffe Materialien, bestehend aus mindestens zwei Gefügebestandteilen unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung, die durch Phasengrenzen deutlich unterscheidbar sind und deren beide Phasen bzw. die jeweils vorteilhaften Eigenschaften gezielt eingebracht werden, so daß ein neuer leistungsfähiger Werkstoff entsteht. So können durch die Einlagerung von Fasern in eine Matrix faserverstärkte Werkstoffe entstehen, die sich durch hohe Festigkeiten und Steifigkeiten in Kombination mit einer niedrigen Dichte auszeichnen (Abb. 3).

Die hochfeste Faserverbundkeramik "Kohlenfaserverstärkter Kohlenstoff bzw. Graphit (CFC)" verknüpft nun die Eigenschaften konventioneller polygranularer Feinkornkohlenstoffe – bzw. Graphite mit den Vorteilen der hochfesten sowie hochsteifen Kohlenstoffaser, wobei hier bei chemischer Betrachtungsweise die Verstärkungsfaser als auch die Matrix, also der gesamte Verbundkörper, aus reinem Kohlenstoff besteht. CFC ist also ein Verbundkörper, der aus einer Kohlenstoffmatrix mit eingelagerten Kohlenstoffasern aufgebaut ist.

Dieser angesprochene Verbund aus Kohlenstoff oder Graphit und den leichten, hochfesten und steifen Kohlenstoffasern besitzt nun alle positiven Eigenschaften von Graphit, vorteilhafterweise jedoch mit einer niedrigeren Dichte, wesentlich höherer Festigkeit und auch Steifigkeit.

## Herstellungsverfahren von C-Heizungselementen

Eines der ältesten bekannten Verfahren zur Herstellung von Hochtemperatur-Heizelementen (für die elektrische Widerstandsheizung) ist dadurch gekennzeichnet, daß man diese aus Graphit – bzw. Hartkohle – Formkörper herstellt. Die Heizelemente aus Graphit kommen überall dort zum Einsatz, wo die elektrischen Anlagen die Verwendung eines höherohmigen Widerstandsmaterials erfordern. Grundsätzlich entstehen alle Kohlenstoffprodukte durch die Pyrolyse von organischem Material. Der Herstellungsprozeß von Graphitformkörpern weist die klassischen Schritte einer keramischen Herstellungstechnik auf und ist durch folgende Fertigungsschritte, wie Aufbereitung, Mischen, Formgebung, Carbonisierung und Graphitierung gekennzeichnet. Die

Abb. 4 zeigt in einem Fließschema die gängigen Verfahrensschritte zur Elektrographitherstellung. Zur Herstellung von Graphitformkörpern bzw. Heizelementen im besonderen werden Kokskörnungen mit Kunstharz bzw. Pechbindern gemischt, geformt, bis 1000° C verkocht (carbonisiert) und anschließend bei 3000° C graphitisiert. Der elektrische Widerstand kann je nach Anforderung durch den Einsatz von Ruß und/oder Naturgraphit eingestellt werden. Während die ungeordnete amorphe Struktur der Ruße den Widerstand des Graphits erhöht, wird durch die Einbringung von Naturgraphit mit seiner gut geordneten hexagonalen Kristallstruktur die Leitfähigkeit erhöht bzw. der elektr. Widerstand erniedrigt. Des weiteren können durch die Verwendung von Nadelkoksen mit ausgeprägter Bänderstruktur, die über flüssigkristalline Pechphasen erzeugt werden, eine besonders gute Temperaturwechselbeständigkeit (TWB) erzielt werden. Im Gegensatz zur Keramik, wo die Pulverpreßlinge über unterschiedliche Sinterphänomene verfestigt werden, findet beim Kohlenstoffgrünkörper während der Verkokung bis 1000° C eine Pyrolyse bzw. Carbonisierung der verwendeten Bindemittel statt. Diese Bindemittel wandeln sich unter Abspaltung von flüchtigen Gasen wie z. B.  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$  in eine Kohlenstoffphase um und verbinden die einzelnen Kohlenstoffkörner miteinander. Dieser Carbonisierungsvorgang ist mit einer Schwindung verbunden und erfolgt in Tunnel-, Herdwagen- oder Kammerringöfen in Schutzgasatmosphäre. Um die entstehenden Pyrolysegase beim Aufheizen schonend aus dem Grünkörper entweichen zu lassen, um Risse und Bläherscheinungen zu vermeiden, muß mit tage- bzw. wochenlangen Brennzyklen gerechnet werden. Die abschließende Graphitierung bei 2800–3000° C erfolgt dann als letzter Verfahrensschritt im sogenannten Achesonofen.

In der vorausgegangenen Formgebung kann je nach Verfahren das anisotrope Werkstoffverhalten von Graphit gefördert oder minimiert werden. Die Kokskörner besitzen meist eine anisometrische Gestalt und lassen sich ausrichten, so daß sie sich beim Strangpressen (Extrudieren) parallel zum Strang und beim Stempelpressen senkrecht zur Preßrichtung ausrichten. Beim Strangpressen von Graphitheizelementen entsteht eine verdichtete Oberflächenhaut (Preßhaut), die zwar die Oxidationsbeständigkeit von Graphit erhöht, aber durch die Texturbildung im Querschnitt ein inhomogenes Gefüge und niedrige Festigkeiten beinhaltet. Durch eine kaltisostatische Verpressung (allseitig gleicher Druck) hingegen lassen sich homogenere quasiisotrope Formkörper herstellen. Die elektrische und thermische Leitfähigkeit wird durch die Graphitierung erhöht (vergleichbar mit Metallen), was auf die große Beweglichkeit der Elektronen und Phononen in Schichtebene zurückzuführen ist. Während sich die W L F mit der Einsatztemperatur verringert, steigt die elektrische Leitfähigkeit und die mech. Festigkeit zu höheren Temperaturen wieder an.

Neben der guten Thermoschock- und Hochtemperaturbeständigkeit im Vakuum und bis 3000° C unter Schutzgasen, die kurze Aufheiz- und Abkühlzeiten ermöglichen, zeichnet sich Graphit durch gute Gleit- und Schmierfähigkeit, leichte Bearbeitbarkeit, chemische Beständigkeit gegen Säuren und Laugen und nicht zuletzt den relativ hohen spez. elektr. Widerstand aus und ist somit für den Einsatz als Heizelement geeignet. Solche Graphitheizelemente kommen bei allen Hochtemperatur-Verfahren in neutraler Atmosphäre sowie unter Schutzgas zur Anwendung, wie z. B. in elektr. Induktions- und Widerstandsöfen oder auch Vakuumstahlentgasungsanlagen etc. ... Infolge seiner besonderen technologischen Eigenschaften ist Graphit ein guter Energieträger und somit durch sein hervorragendes Strahlungsvermögen in der Lage, hohe Heizleistungen pro Flächeneinheit abstrahlen. Für die verschiedensten Einsatzzwecke in der Hochtemperaturtechnik können Heizelemente aus Graphit mit vielseitiger Formgebung und unterschiedlichen elektrischen Werten hergestellt werden. Neben Heizelementen in Rohr-, Platten- oder Tiegelform kommen vor allem mäander- (mäanderförmige Schlitzung) und spiral- bzw. wendelförmige Heizelemente sowie Graphitzylinder als Suszeptoren für Induktionsöfen zum Einsatz.

Je nach der installierten Leistung bei den elektrischen Transformatoren können Graphitheizelemente entweder mit beiderseitigem Anschluß oder bei entsprechender Schlitzung mit einseitiger Kontaktierung ausgelegt werden. Rohrförmige Graphitheizelemente sind nach mäander- oder wendelförmiger Schlitzung der Zylinderoberfläche auch für den 3-Phasenanschluß geeignet.

Als äußerst nachteilig erweist sich, daß Graphit nur bis zu einer Temperatur von etwa max. 500° C dauerhaft oxidationsbeständig ist und es bei Sauerstoffkontakt durch die Oxidation ein Abbrand erfolgt, welcher zu einer Widerstandssteigerung führt. Es ist zwar von Vorteil, daß sich Graphitheizelemente im Betrieb selbst mit einer Schutzgashülle aus  $\text{CO}_2$  bzw.  $\text{CO}$  umgeben und deshalb die Oxidationsrate vermindert wird, aber trotzdem kommt es zu einer Alterung des Graphits. Eine Alterung des Graphits ist auch dadurch zu erwarten, daß beispielsweise bei einer Oberflächentemperatur von 2200° C im Innern der Graphit-Heizelemente eine um ca. 200° C höhere Temperatur herrscht und es so zu einer etwaigen Gefügeumwandlung durch Rekristallisation und bei etwaiger Überbelastung es zu einer Auflösung des Graphitgefüges kommt. Um den Oberflächenbrand möglichst gering zu halten, müssen Öfen, die nicht in inerter Atmosphäre arbeiten, durch entsprechende Abdichtungsmaßnahmen vor überschüssiger Luftzufuhr geschützt werden.

Da es sich beim Graphit um einen polykristallinen Werkstoff mit vielen Einzelkristallen bzw. Körnern handelt, spielt die offene Porosität bei der Oxidationsbeständigkeit eine entscheidende Rolle. Je größer die vorhandene innere Oberfläche ist, desto größer ist die Reaktivität z. B. mit Sauerstoff und damit der Verschleiß bzw. Abbrand.

Des weiteren sind Graphitwerkstoffe bedingt durch die Verfahrensherstellung mehr oder weniger mit Metallen verunreinigt, welche bei hohen Einsatztemperaturen ausgasen und die Ofenräume konterminieren. Nur durch äußerst aufwendige Verfahren, in denen reaktive Substanzen verknüpft mit einer Hochtemperaturbehandlung eingebracht werden, können höchste Materialreinheiten von < 10 ppm erreicht werden. Des weiteren wirkt die Reaktion der Graphitoberflächen beispielsweise mit Sauerstoff zu  $\text{CO}$  und  $\text{CO}_2$  (Schutzhülle) im Reaktor negativ, wenn es auf höchste Reinheiten ankommt. Erweist sich die angesprochene Reaktionsfreudigkeit des Graphits gegenüber Gasen als nachteilig bei dem Prozeß, so sind aus der Technik folgende sehr aufwendige Verfahren zur Minimierung der Effekte bekannt:

1. Gasdichte Graphitformkörper können teilweise durch eine Pech- oder Kunstharztränkung mit anschließender Carbonisierung erreicht werden. Es kommen auch Metallimprägnierungen zum Einsatz, die aber die Leitfähigkeit und das Gleitverhalten beeinflussen.
2. Mittels der CVD-Technik kann Graphit mit Pyrolytischem Kohlenstoff, pyrolytischem Bornitrid oder Siliciumcarbid beschichtet bzw. gasdicht versiegelt werden. Diese Gasphasenabscheidungen erfolgen bei Temperaturen zwischen 1000 und 2000°C und einen Druck im mbar-Bereich, wobei sich auf dem hochreinen Graphit aus den Prozeßgasen Kristalle abscheiden und eine gasdichte Schicht aufbauen. Die Kristallstrukturen der jeweiligen Schichten hängen u. a. von der Prozeßtemperatur, dem Druck, der Gaskonzentration bzw. Stöchiometrie, Art der Gase, Strömungsverhältnissen, Reaktorgeometrien und Verweilzeiten in diesem ab. Mit Metallen verunreinigte Graphite können nicht beschichtet werden, da sich bei Einsatztemperatur ein Gasdruck ausbildet, welcher die Schutzbeschichtung zerstört bzw. zu Abplatzungen führt. Von großer Wichtigkeit für die Haftung der Schutzschicht ist die Anpassung der Wärmeausdehnungskoeffizienten zwischen der jeweiligen CVC-Schicht und Graphit.
- Als äußerst nachteilig wirkt sich beim polykristallinen Graphit auch die Sprödigkeit bzw. geringe Bruchzähigkeit aus, die ein außerordentlich vorsichtiges Handling nötig macht und jegliche mechanische Beanspruchung zu vermeiden ist.
- Von den bekannten Kohlenstoff-Werkstoffen unterscheidet sich CFC durch eine Reihe verbesserter mechanischer und physikalischer Eigenschaften. Diese Eigenschaften sind in weiten Bereichen variierbar, und zwar durch die Wahl des Kohlenstoffasertyps, der Faserorientierung bzw. Anordnung, das Laminier- bzw. Wickelverfahren, den Fasergehalt, Anzahl der Nachverdichtungszyklen sowie Glüh- und Graphitisierungstemperaturen lassen sich das CFC-Gefüge, insbesondere die Struktur, Gesamtmatrix und die Porosität, gezielt beeinflussen und auf die jeweiligen anwendungstechnischen Anforderungen einstellen.
- Bei den Kohlefasern unterscheidet man grundsätzlich die High-Tenacity (H T)-Fasern mit hoher Festigkeit und niedrigem E-Modul, die High-Modulus-(H M)-Fasern mit einem hohen E-Modul und einer niedrigen Festigkeit und seit neuestem die HMS-Typen (High Modulus/Strength = hoher Modul, mittlere Festigkeit).
- Zum Beispiel wird die typische Sprödigkeit von herkömmlichen Graphit- bzw. Kohlenstoffkörpern beim CFC durch die Interaktion von Verstärkungsfasern und Matrix wesentlich gemildert, so daß man sogar von einer Pseudoduktilität (-plastizität) sprechen kann und so CFC-Formkörper bis über 2000°C in Schutzgas- bzw. Vakuumatmosphäre ohne Verlust der Zug-, Biege-, Scher- und Druckfestigkeit einsetzbar sind. Dieses Phänomen wird dadurch erreicht, daß CFC bei kraftgesteuerter Belastung, im Gegensatz zu den Konstruktionskeramiken wie SiC, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> etc., durch den faserartigen Aufbau einen kontrollierten Bruchverlauf besitzt. Bei Biegebruchbelastung reißen nicht alle Fasern auf einmal, sondern vielmehr nacheinander. Ein spontanes Versagen kann ausgeschlossen werden, denn zu erwartende laufende Risse werden durch die Mikrorisse in der Matrix gestoppt, so daß die vor allem für Konstrukteure und Anlagenbauer wichtigen Daten über die Biegebruchfestigkeit, Zugfestigkeit, zugehörige E-Module sowie die Interlaminae Scherfestigkeit eine geringere Standardabweichung besitzen.
- Da sowohl die Kohlenstoffmatrix als auch die Kohlenstofffasern für sich bei Bruchbeanspruchung spröde versagen, kann auch durch die Kombination beider (CFC) duktiles Verhalten erreicht werden und es kommt so zu vielen kleinen Einzelbrüchen. Die geringe Haftung der Grenzfläche zwischen C-Matrix und C-Faser im Vergleich zur Eigenfestigkeit beider Komponenten im einzelnen, ermöglicht dieses Verhalten. Greifen Kräfte senkrecht zu den Verstärkungsfasern an, so können dadurch immer energieverzehrende Mikrobrüche in der Matrix Mikrotranslationen zwischen Faser und Matrix bzw. innerhalb der Matrix ausgelöst und somit die Bruchbarkeit vergrößert werden. Parallel dazu werden die mechanischen Eigenschaften des Matrixwerkstoffes durch die Faserverstärkung gesteigert und so gleichzeitig die Bruchspannung erhöht. Dieser Umstand fällt besonders bei Zugbeanspruchung ins Gewicht, die bei Konstruktionskeramiken besonders kritisch sind. Bei einer eventuell zu erwartenden Überbeanspruchung, bewirkt durch eine Spannungsüberhöhung an den Kerbstellen, wird kein zerstörender Trennbruch induziert.

Tabelle 1

## Allgemeine Werkstoffeigenschaften von CFC

## Vorteile:

- Anisotropes Werkstoffverhalten hinsichtlich elektrischer und thermischer Leitfähigkeit sowie in der Wärmeausdehnung (W A K) niedrige Dichte (1,0–2,0 g/cm<sup>3</sup>)
- hohe Festigkeit parallel zur Schicht- und Faserrichtung bei Raum- und Hochtemperatur (2000°C)
- Hochtemperaturbeständigkeit in Schutzgas- und Vakuumatmosphäre bis über 2000°C
- ausgezeichnete Temperaturwechselbeständigkeit (T W B)
- niedriger thermischer Ausdehnungskoeffizient (W A K) längs der Faserachse ( $0-2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ )
- Hochtemperaturschlagfestigkeit
- Hochtemperaturabriebfestigkeit
- elektrisch leitfähig
- sehr gute Korrosionsbeständigkeit (Inertheit) gegenüber chemisch aggressiven Medien (z. B. Säuren, Laugen, Si)
- hohe Wärmeleitfähigkeit in Faserrichtung (W L F)
- niedrige Wärmeleitfähigkeit senkrecht zur Faser- bzw. Laminatrichtung
- exzellente Kombinierbarkeit mit Graphit



- hohe chemische Reinheit im ppm-Bereich
- Biokompatibilität
- gute Strahlungsbeständigkeit (Nukleartechnik)
- duktiles bzw. pseudoplastisches Bruchverhalten
- keine Kriechdehnung bis 2000°C
- hohe Dauerschwingfestigkeit unter Biegebelastung
- in weiten Bereichen den Bedürfnissen anpaßbare Eigenschaften
- Trockennotlaufeigenschaften

Nachteile:

geringe Resistenz gegen Sauerstoffangriff (bis 400°C) → niedrige Oxidationsbeständigkeit

Die geringe Kriechfestigkeit bis zu Temperaturen von 2000°C zeigt, daß das Versagen nicht durch metalltypische Kriechmechanismen, sondern vielmehr im wesentlichen durch das Entstehen und das Fortschreiten von Mikrobruchstellen ausgelöst wird. Wenn die Zugkräfte in Richtung der Faserorientierung angreifen, können entsprechend hohe Zugspannungen aufgenommen werden. Die verringerte Haftung zwischen Fasern und Matrix bringt aber den Nachteil geringer interlaminarer Scherfestigkeit, wodurch der Angriff von Scherkräften bei einer Bauteilauslegung zu vermeiden ist. Allerdings kann die Scherfestigkeit durch eine mehrachsiale Faserverstärkung verbessert werden. Für versagenskritische Anwendungen (z. B. in der Luft- und Raumfahrt-technik) setzt man aber bevorzugt dreidimensional (3d-) verstärktes CFC ein. Man erhält dadurch einen quasiisotropen Aufbau, wobei natürlich nicht solche Festigkeitswerte wie bei einer stärker auf Zugbeanspruchung ausgelegten Faserorientierung erreichbar sind.

Zusammenfassend kann man sagen, daß der Aufbau aus keramischer Faser und C-Matrix, die mäßige Haftung und die bereits bei der Herstellung entstehende Mikrorißstruktur das Werkstoffverhalten von CFC prägen und zu unterschiedlichen Werkstoffdaten im Vergleich zu faserverstärkten Kunststoffen oder gar anderen Kohlenstoffwerkstoffen führen. Die elektrische Leitfähigkeit von CFC, die für den Einsatz als Heizelement von entscheidender Bedeutung ist, liegt parallel zur Faserachse im Bereich zwischen 10 und 40  $\mu\Omega$ , senkrecht zur Faserachse bei 80–120  $\mu\Omega$ . Mit steigender Temperatur sinkt der elektrische Widerstand erst ab, um dann bei höheren Temperaturen wieder zuzunehmen. Auch die Wärmeleitfähigkeit zeigt in Abhängigkeit von der Faserorientierung eine starke Anisotropie, denn parallel zur Faserorientierung haben wir eine hohe WLF mit 40–140 W/m · K (Wärmeleiter) und senkrecht zur Faser eine niedrige WLF (5–30 W/m · K = therm. Isolator). Der WAK (Wärmeausdehnungskoeffizient) ist je nach Orientierung ebenfalls anisotrop ausgebildet. Während er in Faserrichtung nahezu  $0-1 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  beträgt, liegt er senkrecht zum Laminat zwischen 5 und  $10 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ .

Die chem. Inertheit (Korrosionsbeständigkeit) gegenüber korrosiven Medien wie Siliciumdampf, nichtoxidierende Säuren, Laugen und Lösungsmittel etc. begrenzen den Einsatzbereich von CFC-Formkörpern nicht. CFC weist normalerweise Verunreinigungen von 200 bis 300 ppm auf und kann durch aufwendige Reinigungsprozesse auf chem. Reinheitsgrade von < 20 ppm getrimmt werden. Im Vergleich zu Graphitheizelementen zeichnen sich CFC-Heizelemente durch höhere Festigkeiten, niedrigere Dichten, eine geringere thermische Ausdehnung, höhere Duktilität bzw. geringere Sprödigkeit (pseudoplastisches Bruchverhalten), eine hohe Temperaturwechselbeständigkeit und durch in weiten Bereichen anpaßbare Eigenschaften aus.

Die ausgezeichneten Materialeigenschaften von CFC werden dadurch getrübt, daß dieser Werkstoff, wie auch schon die Graphitheizelemente, eine geringe Oxidationsbeständigkeit besitzt und nur sehr begrenzt in sauerstoffhaltiger Atmosphäre eingesetzt werden kann. Die geringe Resistenz gegenüber Sauerstoff beschränkt CFC auf Vakuum- und Schutzgaseinsatz. Während der Abbrand bei carbonisierten Qualitäten schon ab 350°C einsetzt, beginnt er bei graphitisierten Sorten bei 450°C. In Gegenwart von Sauerstoff wird immer zuerst Matrix-Kohlenstoff und dann erst die Faser angegriffen. Höhere Standzeiten bzw. die Verringerung der Abbrandgeschwindigkeit können nur durch aufwendige Verfahren, wie weitere Nachverdichtungen, Abbrand-schutzimprägnierungen (niedere Porosität und Oberfläche) und Einsatz von stickstoffgespülten Abdeckhauben und -Masken etc. erreicht werden. Versuche, wirksame Oxidationsschutzschichten auf der Basis SiC einzusetzen, haben noch keinen wesentlichen Fortschritt gebracht bzw. befinden sich in der Entwicklung.

#### Anwendungen

Kohlenstoffaserverstärkter Kohlenstoff ist seit einem Vierteljahrhundert vor allem in der Luft- und Raumfahrtindustrie im technischen Einsatz. Der Grund dafür ist, daß es sich beim CFC bedingt durch mehrstufige und komplizierte Herstellungsverfahren bzw. sehr langwierige Prozesse (bis zu Monaten) um einen teuren Werkstoff handelt. In der Luft- und Raumfahrttechnik wird CFC als Düsenwerkstoff für die höchstbelasteten Teile z. B. bei Triebwerkssystemen, Raketenantrieben und bei besonders temperaturbeanspruchten Strukturteilen wie die Flügelkanten und Nasen von Raumfähren eingesetzt. Seine größte Anwendung findet CFC zur Zeit jedoch als Bremsscheibe für die militärische und zivile Luftfahrt. Äußerst günstige Reibwerte, die durch die Faserorientierung, Fasergehalt, Matrixwerkstoff und den Faserwinkel zur Reibfläche eingestellt werden, können in Kombination mit der geringen Dichte sowie die hohe mechanische Belastbarkeit ohne Schmelzen und Sintern der Scheiben sind dafür ausschlaggebend. Den hohen Investitionskosten stehen niedrige Betriebskosten bzw. die Möglichkeit höherer Zuladung bedingt durch die beträchtliche Gewichtseinsparung gegenüber. Wegen der kostenintensiven Fertigungsverfahren ist der Einsatz von CFC-Bremsen im Automobil- bzw. Schienenverkehr heute noch auf Rennwagen und Magnetschwebbahnen begrenzt.

CFC ist durch die äußerst günstige Kombination von Werkstoffeigenschaften, wie z. B. die hohe mechanische

Festigkeit bei Raum- als auch im Hochtemperaturbereich (kurzzeitig 3000°C ohne Festigkeitsabfall) in Verbindung mit einer niedrigen Dichte ( $<$  als Leichtmetalle und Konstruktionskeramiken) und geringer Sprödigkeit, prädestiniert als der zukünftige Schlüsselwerkstoff, welcher hohe Wirkungsgrade — nicht nur in der Luft- und Raumfahrttechnik — verspricht. Auch in der Hochtemperaturtechnik, in Reaktoren und im Maschinenbau kommt CFC durch seine ausgezeichneten mechanischen und Hochtemperatureigenschaften heute schon zum Einsatz. CFC-Formkörper werden z. B. als Schrauben, Gewindebolzen und andere Befestigungselemente, als Hauben, Stützkonstruktionen, Isolierungen, Heizelemente, Strahlenschutzschilde, Schutzleisten, Chargieraufbauten und -platten, Halte- und Tragelemente, Preßmatrizen, Drucksinterwerkzeuge, Meßeinrichtungen für Wärmetauscherkomponenten, Stütz- und Distanzringe, Ofengefäße, Tiegel und Tiegelhalterungen u. a. in der Siliciumtechnik, Gleitringdichtungen sowie bei korrosionsbeständigen Heißgasleitungen etc. eingesetzt.

Potentielle Abnehmer sind vor allem der Industrieofenbau (Heißpressen, Drucksinteröfen, Vakuum- und Schutzgasöfen, Schmelzöfen, CVD-Öfen, Wärmebehandlungsöfen, heißisostatische Pressen etc.), die Hartmetallindustrie (Stützkonstruktionen, Chargierteller), die Glasindustrie, die Nuklearindustrie, die Halbleitertechnik und der Maschinenbau. CFC hat gegenüber konventionellen Ofenbauwerkstoffen den Vorteil, daß es durch eine bessere Ofenraumausnutzung zur Reduzierung von Totraum (hochtemperaturbest. Leichtbaukonstruktionen mit geringer Masse und Volumen bei gleichzeitig hoher Festigkeit) kommt. Die geringe Masse bewirkt desweiteren eine niedrige Wärmekapazität und ermöglicht schnellere Aufheiz- und Abkühlzyklen. Die gute Korrosionsbeständigkeit in Verbindung mit der ausgezeichneten Festigkeit erhöht die Lebensdauer Ofeneinbauten. Auch das Handling wird beim CFC durch seine geringe Bruchempfindlichkeit und die sehr gute Stoßfestigkeit wesentlich einfacher. Nicht zuletzt die Kombinierbarkeit mit Graphit sind entscheidende Beweggründe für den CFC-Einsatz, denn durch das angesprochene anisotrope thermische Ausdehnungsverhalten von CFC-Teilen kommt es zu einer Selbstbefestigung von Graphit-CFC-Verbindungen und Kraftübertragungen im kalten und heißen Zustand werden möglich.

Die Herstellung von Heizelementen aus kohlenstoffaserverstärktem Kohlenstoff erfolgt in einem mehrstufigen Prozeß, nämlich der Herstellung der C-Fasern, Aufbau eines Fasergerüsts aus Kohlefasern und Imprägnierung dieses Fasergerüsts mit dem Matrixkohlenstoff.

Für die Carbon-Carbon-Verbundwerkstoffe, welche bekanntlich aus einer Kohlenstoffmatrix und Verstärkungsfasern aus Kohlenstoff bestehen, gibt es grundsätzlich verschiedene Wege der industriellen Fertigung, die sich aus Herstellungstechnologien der Faserverbundwerkstoffe und verschiedener Pyrolysetechniken zur Bildung einer Kohlenstoffmatrix aufbauen. Grundsätzlich werden dabei Kohlenstofffasern bzw. Gewebe mit einem Matrixprecursor (Pech oder Kunstharz, meist Phenolharz) imprägniert und die Prepregs bzw. Monofasern durch Wickeln und/oder Laminieren mit definierten Faserorientierungen ( $+15/-15^\circ$ ;  $+30/-30^\circ$ ;  $+45/-45^\circ$ ;  $0/90^\circ$ ) zu Rohren, Platten oder anderen Geometrien verarbeitet. Diese Formkörperherstellung, also der Wickel-, Preß-, Verdichtungs- und Aushärtezyklus erfolgt entweder auf Wickelautomaten oder mittels Autoclaven — bzw. der beheizbaren axialen Preßtechnik. Dem Preß- und Aushärtezyklus folgt eine Carbonisierungsglühung in Schutzgasatmosphäre zwischen 1000 und 1200°C meist unter Druck, wobei sich die verwendeten Harze über verschiedene Pyrolysevorgänge zu Kohlenstoff umwandeln. Da die Ausbeute an Kohlenstoff aber je nach verwendetem Harz zwischen 30 und 70% liegt, entsteht eine poröse Kohlenstoffmatrix.

Nach der Pyrolyse der Harze kann sich eine weitere Temperaturbehandlung bis zur Graphitisierung im Bereich zwischen 2500 und 3000°C anschließen. Der entstandene CFC-Werkstoff mit Porositäten von 20—50% und niedrigen Festigkeiten kann zur Erhöhung der Dichte bzw. Steigerung der Festigkeit durch mehrmalige Imprägnier- und Carbonisierungszyklen bis auf Porositäten  $< 5\%$  nachverdichtet werden. Bei der Vakuum-/Druckimprägnierung, wie auch Carbonisierung können zur Steigerung der Kohlenstoffausbeute und Einstellung der Matrix Drücke bis 2000 bar aufgebracht werden. Wenn die Nachverdichtungsschritte abgeschlossen sind, erfolgt noch vor der Bearbeitung eine Glühung bei mindestens 2000°C bzw. eine Regraphitisierung bei  $> 2500^\circ\text{C}$ , um das CFC für Hochtemperaturanwendungen brauchbar zu machen, da die Kohlenstoffspender (Pech o. Harze) sehr lange zum Ausgasen neigen. Das Eigenschaftsprofil von CFC wie z. B. die elektrischen, mechanischen und thermischen Eigenschaften lassen sich je nach Anforderung gezielt durch den Fasertyp, die Faserorientierung bzw. Anordnung, den Fasergehalt, Art der Matrixprecursor, die Laminierverfahren, Nachverdichtungen sowie die aufgetragenen Glüh- bzw. Graphitisierungstemperaturen und die Prozeßführung gezielt einstellen (Abb. 5).

Die beschriebenen Herstellungsprozesse mit zahlreichen Imprägnierungs- bzw. Carbonisierungs- und Graphitisierungsprozessen sind äußerst zeit-, energie- und lohnintensiv; der Fertigungsprozeß kann derzeit mehrere Monate betragen.

#### Verfahrensbeschreibung

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, die bekannten Verfahren weiter zu entwickeln und ein Verfahren zur Verfügung zu stellen, bei welchen CFC-Heizelemente mit besseren Eigenschaften erhalten werden — die sich insbesondere durch eine extrem hohe Temperaturfestigkeit (Zug-/Druck-/Biegung-/ILS) bis 2400°C in Vakuum- und/oder Schutzgasatmosphäre, eine hohe Steifigkeit, ein zähes Bruchverhalten, sehr gute chem. Beständigkeit, insbesondere gegenüber Oxidationsangriff, eine hohe Abriebfestigkeit und eine geringe Masse auszeichnen. Des weiteren stellt sich die Aufgabe, die CFC-Heizelemente mit verbesserten Eigenschaften mit einem äußerst breiten elektrischen Widerstandsspektrum herzustellen und mit der Option, diesen je nach gefordertem Wert präzise einzustellen. Mit dem beschriebenen Verfahren können CFC-Heizelemente auf einfache Weise und äußerst wirtschaftlich hergestellt werden.

Vorteilhafterweise werden beim erfindungsgemäßen Verfahren Kohlefasergewebematten und/oder C-Monofilamentfasern in einem Phenolharz getränkt, welcher sich bei Verarbeitungstemperatur der Fasern und Pre-

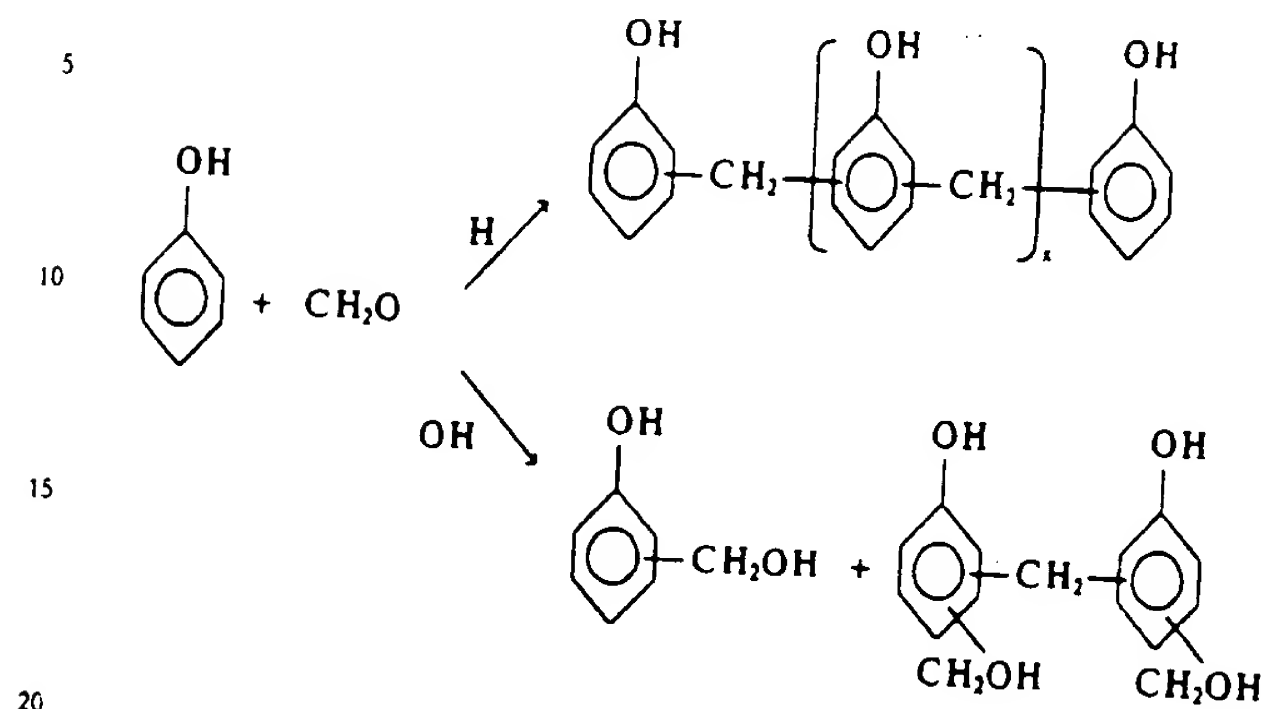
pregs kontaktklebrig (viskoelastisch) verhält und dadurch äußerst flexibel ist. So können beispielsweise auf einfache Weise rotationssymmetrische CFK-Körper erhalten werden, indem man entweder die Gewebematten (Prepregs) und/oder die Monofasern um Dorne kontinuierlich wickelt, deren Maße dem Innendurchmesser der hergestellten CFK-Körper entsprechen. Die Trocknung und Aushärtung der Prepregharze und das Abdunsten der Lösemittel erfolgt im Anschluß daran im Temperaturbereich zwischen 50 und 200°C.

Die eingesetzten Phenolharzmengen liegen je nach Anwendungsfall zwischen 20 und 50 Gew.-%, bezogen auf den Fasergehalt. Vorteilhafterweise verwendet man als Matrixprecursor Phenolharze auf Novalakbasis, da sie im Temperaturbereich von 100–180°C härtbar sind und in ein dreidimensional vernetztes unlöslichen und unschmelzbaren Zustand überführt werden. Bei weiterem Aufheizen bis zum Verkokungsprozeß zeigen sie im Gegensatz zu vielen anderen Bindemittel kein Durchlaufen einer thermoplastischen Phase und deshalb einen wesentlich geringeren Festigkeitsabfall.

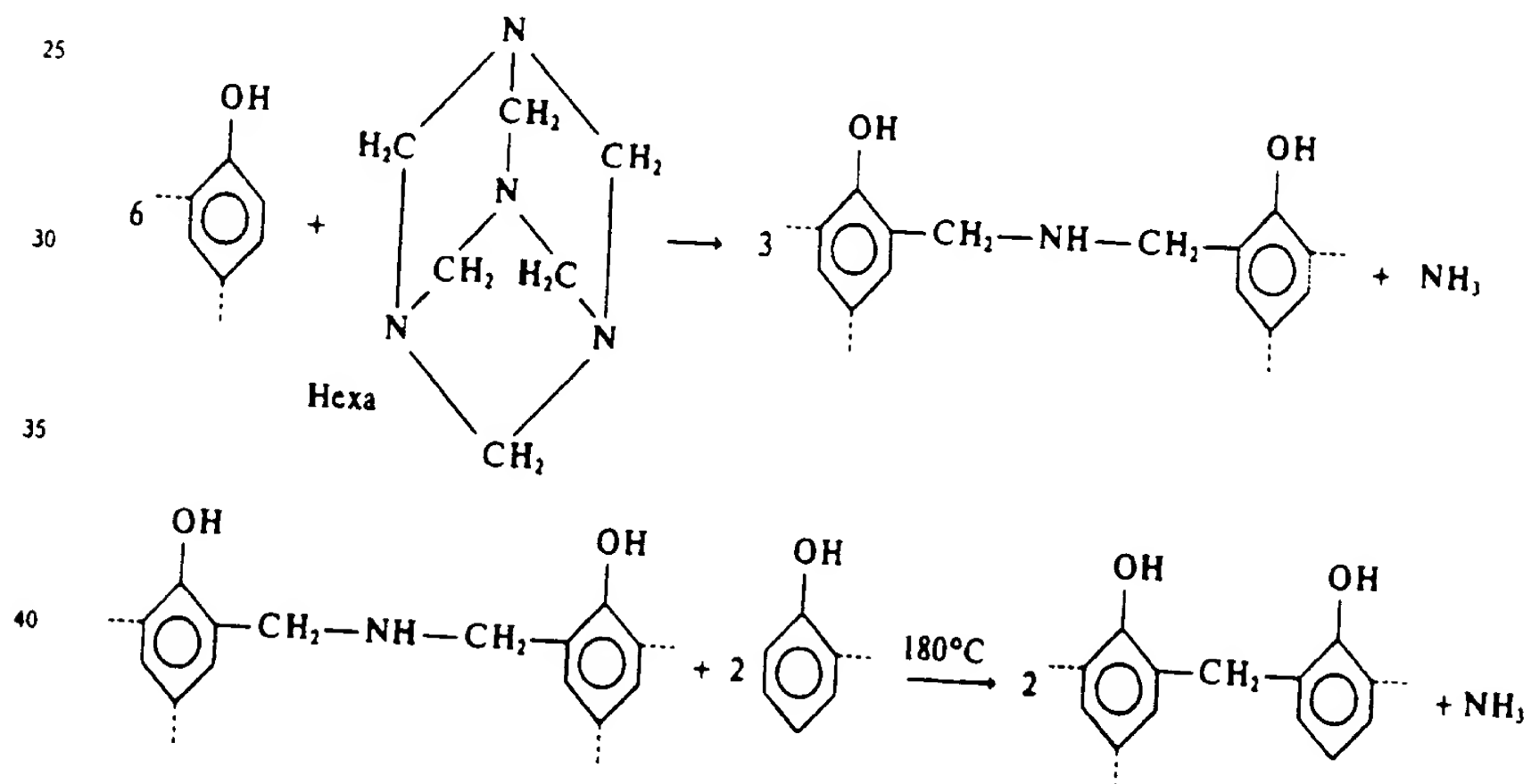
Diese Phenolharze kann man als Kondensationsprodukte von Phenolen mit Aldehyden definieren. Sie zeigen thermoplastisches Verhalten, sind nicht hitzereaktiv und benötigen zum Vernetzen zusätzliche Formaldehyddonatoren. Zur Härtung der Novolake wird am häufigsten Hexamethylentetramin verwendet, das ab ca. 110°C mit dem Novolak unter Abspaltung von Ammoniak und Bildung von Dimethylenamin- und Methylenbrücken reagiert. Aufgrund ihres Aufbaus aus Netzstrukturen aromatischer Ringsysteme oder durchgehender Kohlenstoffketten besitzen sie beim Erhitzen auf hohe Temperaturen ein sehr günstiges Carbonisierungsverhalten unter Ausbildung eines stabilen Kohlenstoffgerüsts (CFC-Matrix) bei gleichzeitig hoher Kohlenstoffausbeute.

Bekannt ist seit längerer Zeit, daß Keks und andere Pyrolyserückstände eine zweidimensionale Ordnung mit Bandstrukturen aufweisen, die den Graphitschichten ähneln. Mehrere solcher Bänder können zu plattenförmigen Strukturen übereinander gestapelt sein, ohne daß aber insgesamt eine Graphitstruktur entsteht, sondern höchstens in eng begrenzten Nahbereichen vorhanden ist. Für den pyrolytisch hergestellten Kohlenstoff mit Bandstruktur hat man den Begriff "Polymerkohlenstoff" vorgeschlagen. Untersuchungen zeigten, daß bei der Carbonisierung von Phenolharzen neben Polymerkohlenstoff vor allem Wasser, Phenol, Kresol sowie in untergeordnetem Maße 2,4- und 2,6-Xylenol und etwas Formaldehyd entstehen. Während die Bildung von Wasser, Phenol und Kresol über den gesamten Temperaturbereich der Pyrolyse bzw. Carbonisierung beobachtet werden, treten Spaltprodukte wie CO, CO<sub>2</sub> und CH<sub>4</sub> erst oberhalb von 450°C auf. Ausgehend von den Pyrolyseergebnissen sowie von energetischen Berechnungen und theoretischen Betrachtungen kann man den Mechanismus der Carbonisierung der Phenolharze wie folgt beschreiben:

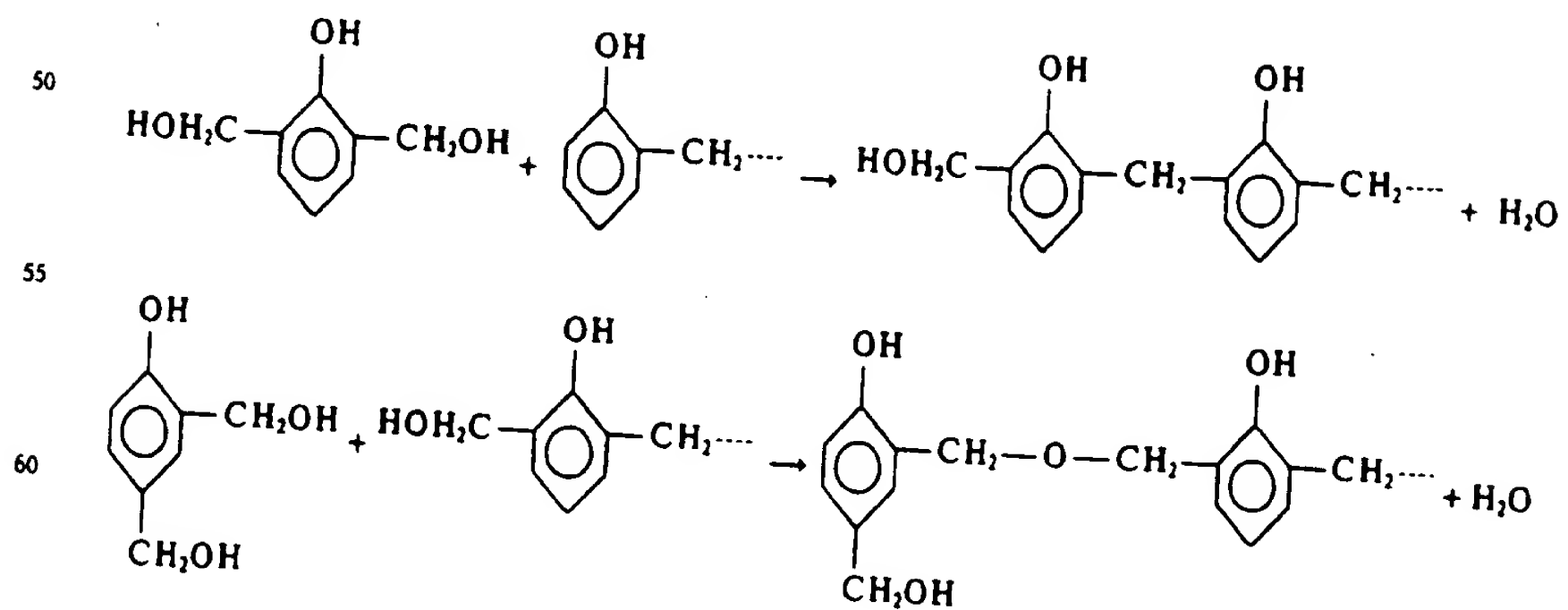
Formel 1: Novolakbildung aus Phenol mit Formaldehyd



Formel 2: Aushärtung der Novolake bei 110°C

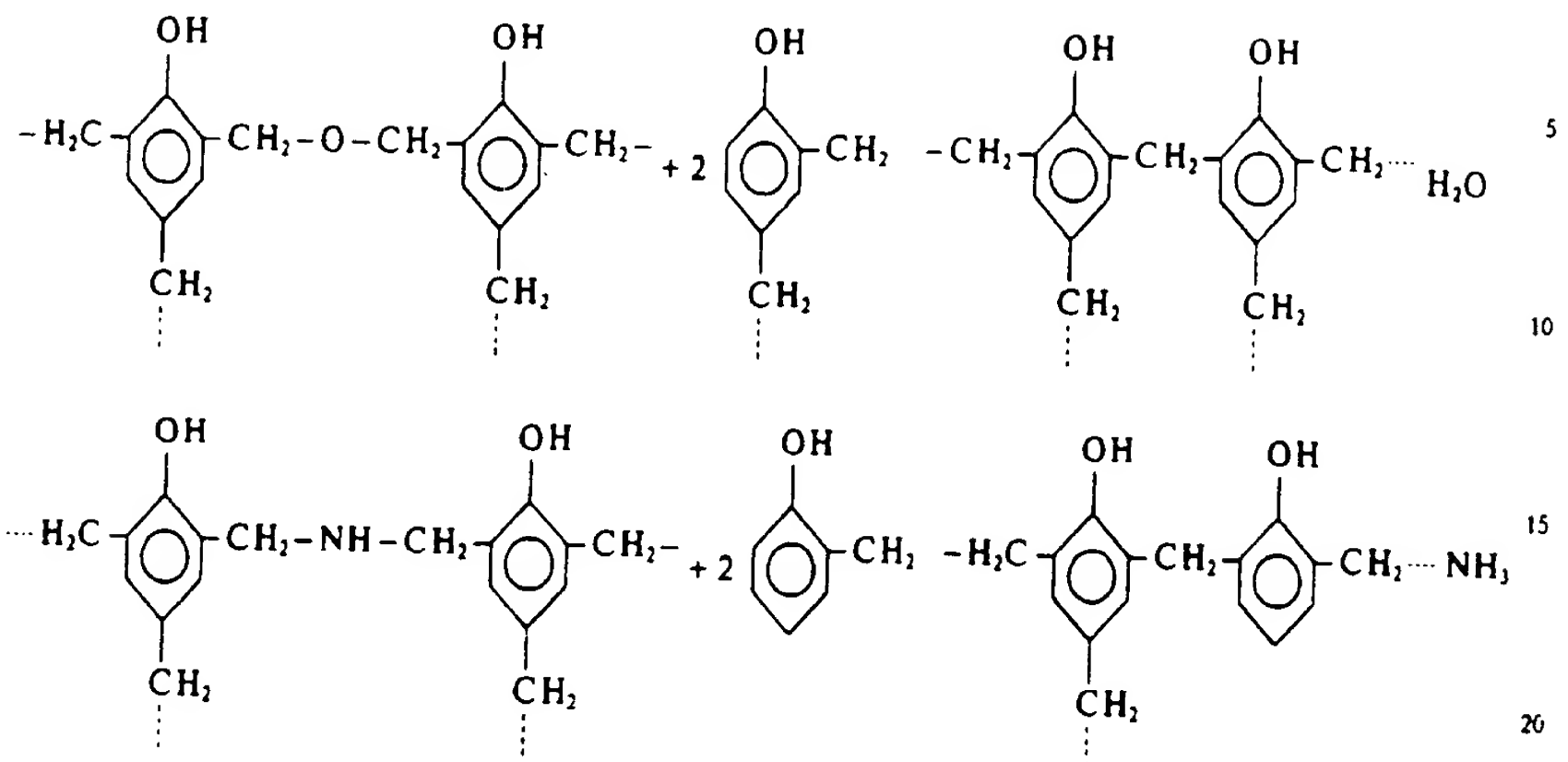


Formel 3: Thermische oder saure Aushärtung von Resolen

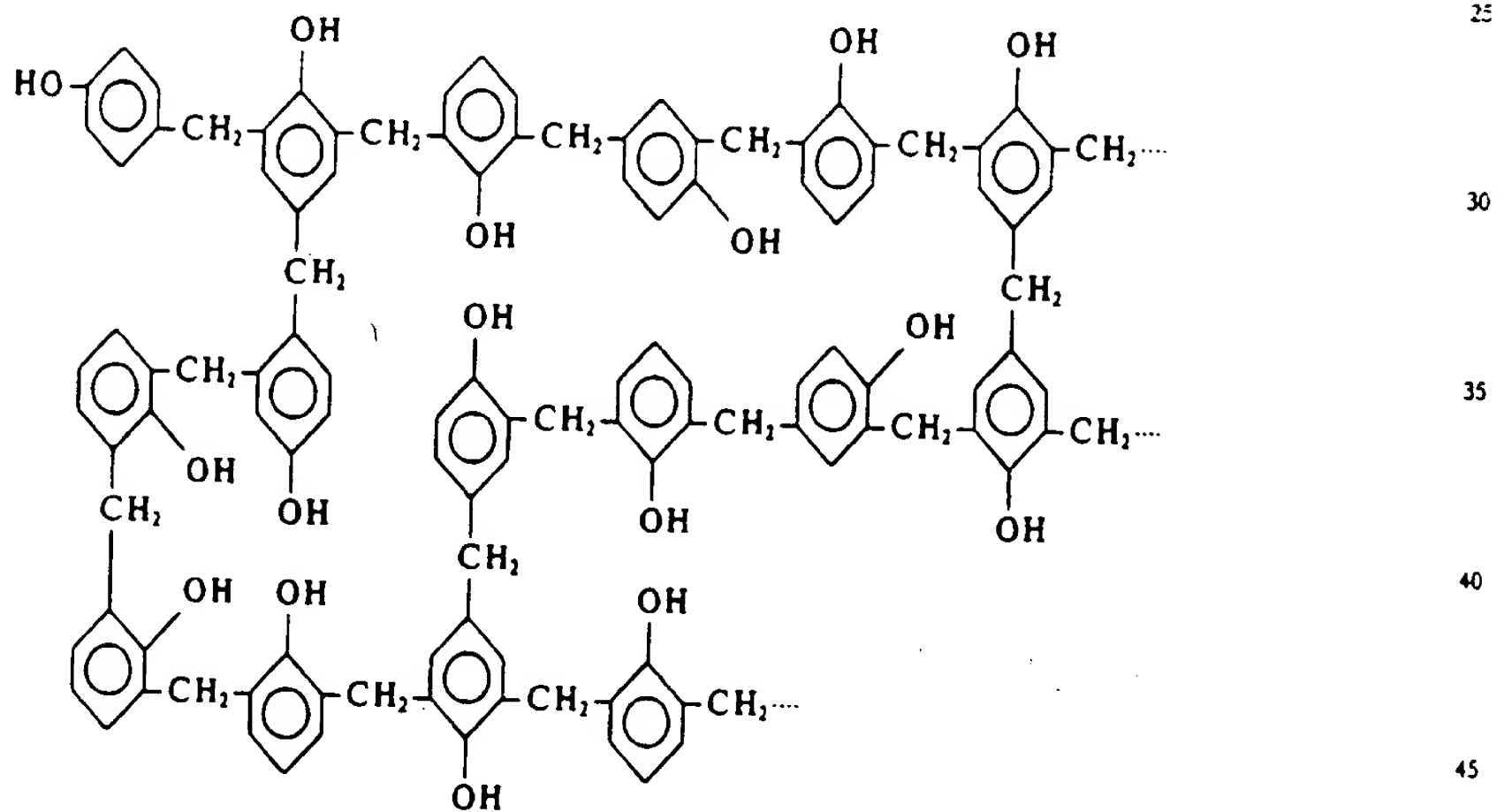




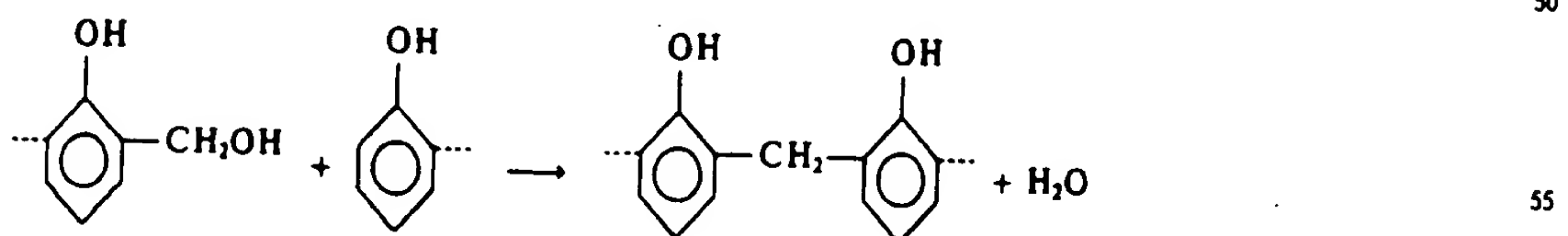
Formel 4: Umwandlung in Methylenbrücken oberhalb 180°C



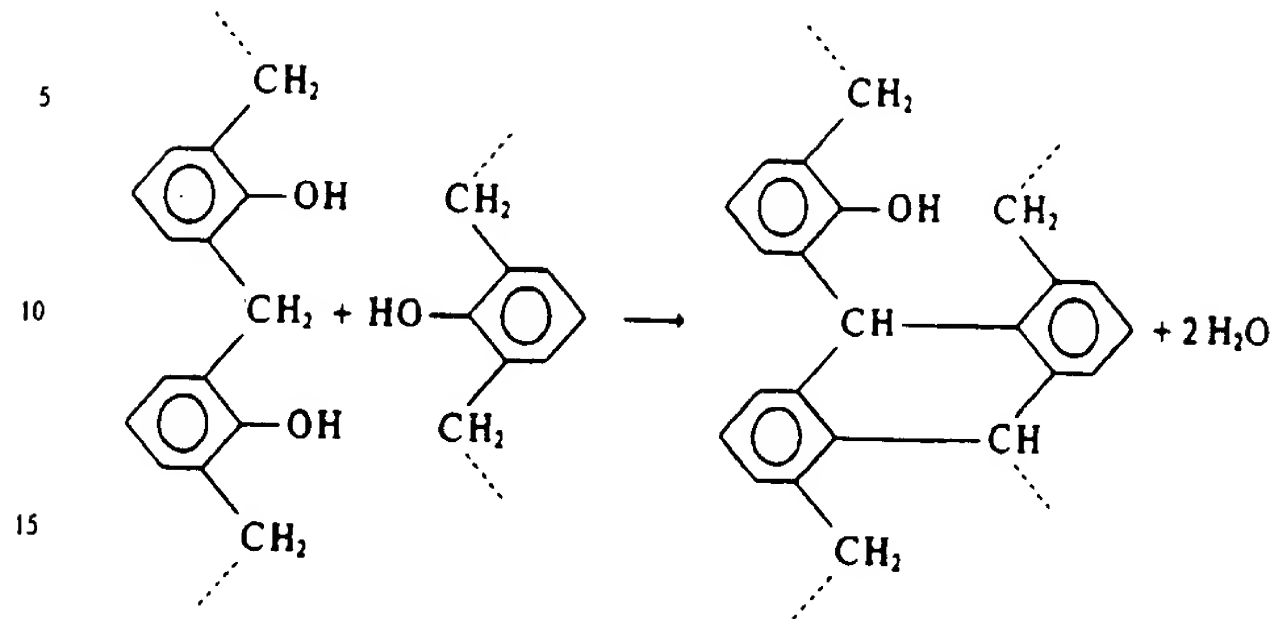
Formel 5: Vernetzungsreaktion und Ausbildung des Resitgitters



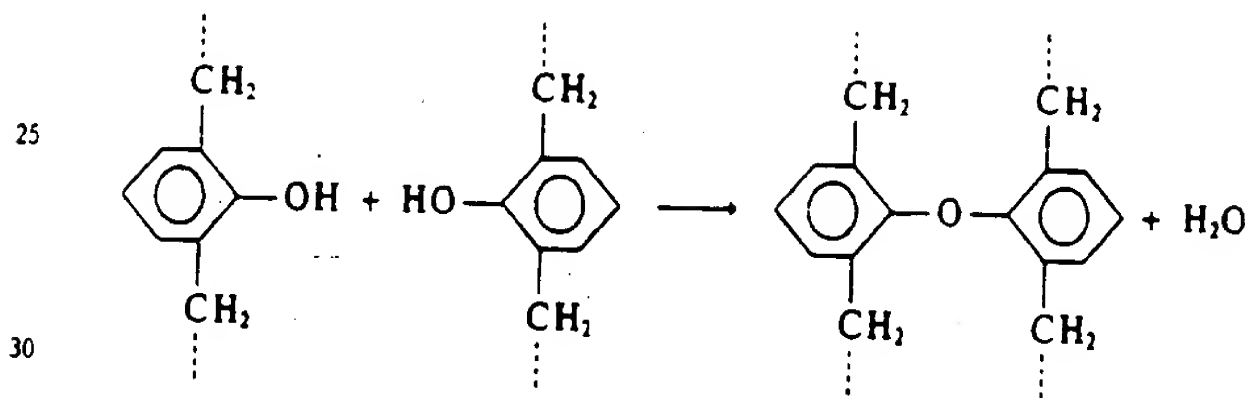
Formel 6: Ausbildung der Methylenbrücken bei der Härtung



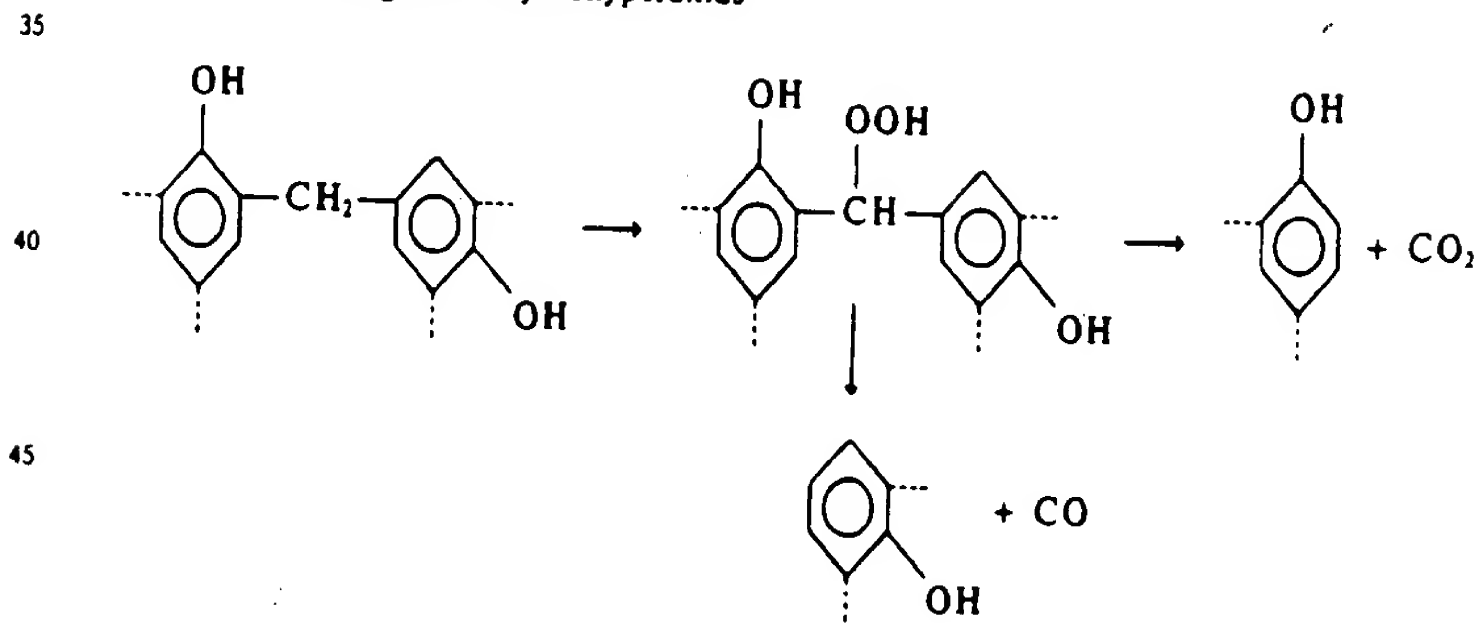
**Formel 7: Ausbildung neuer Ringsysteme unter Wasserabspaltung**



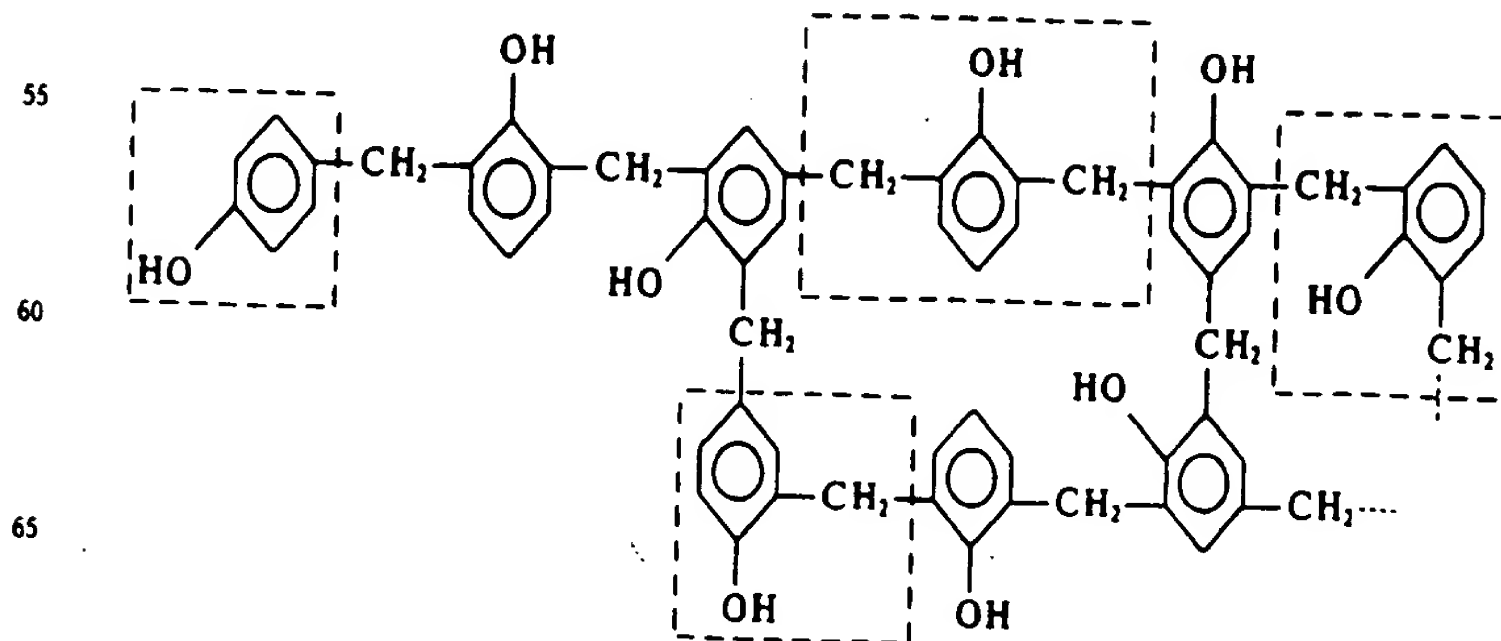
20 **Formel 8: Bildung einer Etherbrücke**



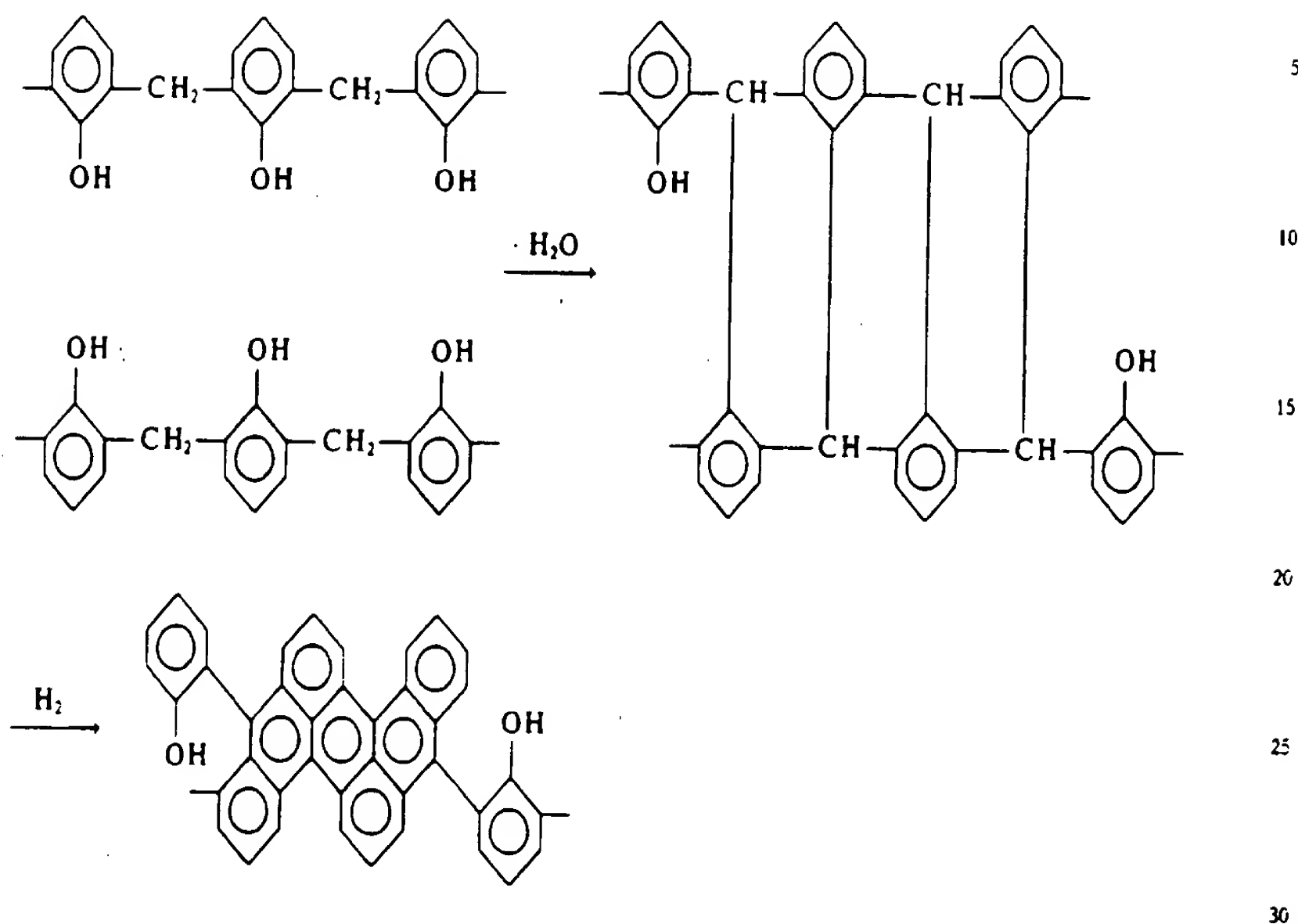
**Formel 9: Bildung eines Hydroxyperoxids**



### Formel 10: Spaltungsreaktion



Formel 11: Wasserstoffabspaltung bei hohen Temperaturen und Bildung eines dichten Kohlenstoffnetzes



Alles in allem ist der thermische Aufbau der Phenolharze ein sehr komplexer Prozeß verschiedener konkurrierender Reaktionen von Spaltungs-, Cyclisierungs- und Oxidationsvorgängen, die durch die Vernetzungsdichte des Ausgangsprodukts sowie von Aufheizgeschwindigkeit und Temperaturhöhe wesentlich mitbestimmt werden. Am Ende dieses Pyrolyseprozesses steht die Bildung des Polymerkohlenstoffs in einer Größenordnung von 50–70% des gehärteten Ausgangsproduktes.

Ein weiteres vorteilhaftes und bekanntes Laminierverfahren sieht vor, daß man die Kohlefasergewebematten (Prepreg-Tapes) mehrlagig bei gleichzeitiger Temperatur- und Druckeinwirkung einaxial verpreßt und so plattenförmige CFK-Körper beliebiger Abmessung erhalten kann. Die Temperaturen bei diesem Laminierverfahren betragen je nach Harzsystem zwischen 150 und 250°C, die Preßdrucke sind stark geometrieabhängig. Bei erhöhter Temperatur- und Druckeinwirkung fließt das Harz und nimmt eine Viskosität an, die das Verformen des Prepregs in dem Preßwerkzeug zuläßt. Die Harzrezepturen können so eingestellt werden, daß bei der jeweilig erforderlichen Verarbeitungstemperatur und -Druck eine bestimmte Viskosität vorliegt und das Harz einen definierten Fließpunkt besitzt. Wichtig ist, daß bei dem Laminierverfahren nicht zu hohe Preßdrucke gewählt werden und es so zu einer Quetschung der Faser und Verringerung der Festigkeit kommt. C-Prepreg-Tapes stellen ein optimales Halbzeug für eine ausgezeichnete Konstruktion, Auslegung und Herstellung eines CTC-Heizelementes dar, da sich die vorimprägnierten Gewebe als Gewebeprepreps sehr einfach und äußerst wirtschaftlich verarbeiten lassen. Dem Trocknungs- und Aushärtezyklus schließt sich ein Carbonisierungsvorgang an, bei welchem die erhaltenen CFK-Formkörper unter Schutzgas (Argon o. Stickstoff) und/oder Vakuumatmosphäre (< 100 mbar) bei Temperaturen zwischen 800 und 1200°C carbonisiert bzw. verkocht werden und die enthaltene Harzmenge pyrolysiert. Die verwendeten Harzsysteme wandeln sich dabei zu Kohlenstoff um und bauen so die C-Matrix im CFK auf.

Eine besonders vorteilhafte Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahren sieht vor, daß man die aus der Carbonisierung erhaltenen CFC-Teile, also die kohlenstoffaserverstärkte poröse C-C-Matrix durch eine chemische Gasphasenabscheidung (CVI/CVD) mit pyrolytischem Kohlenstoff infiltriert bzw. auffüllt und somit das bekannte aufwendige Imprägnier-, Carbonisierungs- und Graphitisierungsverfahren mit mindestens 5 Zyklen, welches äußerst zeit-, lohn- und energieintensiv ist, vorteilhafterweise umgeht und noch dazu CFC-Körper mit niedriger Porosität, Eigenbindung, höherer Reinheit, besserer Oxydationsbeständigkeit und extrem hoher Festigkeit erhält. Insbesondere die höhere Festigkeit (ILS-, Biege-, Zug-, Druck-) wird dadurch erreicht, daß die Faserknotenpunkte im CFC-Gewebe mit pyrolytischem Kohlenstoff fixiert bzw. durch eine Eigenbindung (Abb. 6) C–C verbunden werden und eine dreidimensionale Faserverstärkung, die den Effekt der geringen ILS-Festigkeit mindert, kann in vielen Anwendungen unterbleiben.

Wird im Gegensatz die CFC-Matrix nur aus undefinierten Pechen und Harzen aufgebaut, so liegen die carbonisierten Pechen und Harze als ungeordnete, undefinierte Kohlenstoffbrocken in den Porenräumen vor und gehen mit dem Fasergerüst kaum in eine Bindung ein. Bei herkömmlichen CFC-Qualitäten kommt es durch das Einbetten der zwar spröden, aber extrem festen Kohlenstofffaser in die ebenfalls spröde, weniger feste Kohlenstoffmatrix und durch die geringe Haftung der Grenzflächen beider Komponenten zu einer hohen Reißzähigkeit

und gegenüber Graphit höheren Festigkeit. Die hohe Reißfähigkeit wird durch das Auslösen eines Vielfachbruchs bzw. das Zerlegen des Bruchvorganges in viele kleine Einzelbrüche mit zahlreichen Mikrorissen in der Matrix und in der Faser sowie durch Gleitvorgänge entlang der Grenzfläche Faser/Matrix erreicht. Wirken Kräfte quer zu den Verstärkungsfasern ein, so kann durch diese Verformungsmechanismen, also die energieverzehrenden Mikrobrüche in der Matrix und Mikrotranslationen zwischen Faser und Matrix bzw. innerhalb der Matrix, die Brucharbeit erhöht werden. Kraft-Dehnungskurven zeigen dann einen pseudoplastischen Verlauf, obwohl die Mikrobrüche weiterhin spröde erfolgen. Die verringerte Haftung zwischen Faser und Matrix bringt aber den Nachteil geringer interlaminarer Scherfestigkeit, wodurch Scherspannungen stark limitiert sind.

Im Gegensatz dazu verbessert das erfindungsgemäße Verfahren generell die Festigkeitswerte, insbesondere die interlaminare Scherfestigkeit durch eine größere Eigenbindung an der Grenzfläche zwischen Faser und Matrix, ohne negativen Einfluß auf das pseudoplastische Bruchverhalten zu nehmen bzw. die Sprödigkeit zu erhöhen. Des weiteren bewirkt der Aufbau der C-Matrix durch das CVI-Verfahren mit PG vorteilhafterweise eine höhere Oxidationsbeständigkeit und die Dichte kann in weiten Bereichen definiert eingestellt werden und ist ausschließlich zeitabhängig.

Besonders vorteilhaft ist bei dieser Erfindung auch, daß man über die Infiltrationsmenge von pyrolytischem Kohlenstoff bzw. die Reaktionszeit des CVI-Prozesses die Dichte ( $1,0-2,0 \text{ g/cm}^3$ ) und somit den Heizerquerschnitt bzw. den spez. elektr. Widerstand durch die abnehmende Porosität auf den exakt geforderten Wert im Bereich zwischen 5 und 50  $\mu\Omega$  genau einstellen kann.

Unter Chemischer Gasphasenabscheidung (CVD = Chemical Vapour Deposition; CVI = Chemical Vapour Infiltration) versteht man grundsätzlich, daß verschiedene Reaktions- und Trägergase in bestimmten stöchiometrischen Verhältnissen in einen beheizten Reaktor injiziert werden und diese dann bei spezifischen Temperaturen zu sich abscheidenden festen Stoffen und gasförmigen Nebenprodukten reagieren. Eine CVI/CVD-Anlage besteht demnach aus einer Gasversorgung, dem Reaktor (in dem die Infiltrations- und Beschichtungsprozesse stattfinden), einer Temperaturkontrolle und der Gasentsorgung mit dem Pumpensystem. Abb. 7 zeigt ein solches einfaches CVI/CVD-System mit hoher Sicherheit und Wirtschaftlichkeit, in dem die erfindungsgemäßen CVI/CVD-Prozesse mit einer sehr hohen Streukraft durchgeführt werden können, d. h. auch komplizierte Geometrien können gleichmäßig infiltriert als auch beschichtet werden. Da der CVI-Prozeß eine hohe Streukraft besitzen sollte, d. h. daß sehr geringe Abscheideraten nötig sind und damit verbunden wochenlange Reaktionszeiten, wurde vorteilhafterweise nach dem erfindungsgemäßen Verfahren durch die optimale Abstimmung der Temperatur, Temperaturverteilung, Druck, Reaktorgeometrie, Gaszusammensetzung, -menge, -geschwindigkeit, Fluß des Trägergases und Art der Substratwerkstoffe u. a. bei Infiltrationsprozessen die Reaktionswahrscheinlichkeit gering und bei Beschichtungsprozessen Verarmungszonen bzw. Abscheidegradienten vermieden und damit verknüpft den höchstmöglichen Wirkungsgrad erzielt. Vorteilhafterweise wird der Gasphaseninfiltrationsprozeß mit PG bei Temperaturen zwischen 800 und 1400°C durchgeführt, wobei als Trägergas Argon und/oder Stickstoff und als Reaktionsgas Kohlenwasserstoffe verwendet werden und während des Prozesses ein Druck von 1 bis 500 mbar im Reaktionsraum aufrecht erhalten wird. Gegenüber bereits bekannten CVD-Techniken, bei denen Reaktionszeiten von > 1000 Stunden Reaktionszeit nötig waren, um eine Gasphaseninfiltration durchzuführen, ist eine optimale Infiltration beim erfindungsgemäßen Verfahren schon bei < 200 h Reaktionszeit erreicht. Die Verringerung der Prozeßdauer liegt in folgenden Maßnahmen begründet:

1. Offenes Matrixgefüge mit offener Porosität insbesondere zwischen den einzelnen Laminebenen.
2. Minimierung der Harzprägung.
3. Offene Kapillaren bzw. Poren bestimmter Größe und Geometrie, die sinnvollerweise eine Größe zwischen 5 und 1000  $\mu\text{m}$  besitzen.
4. Opt. Gaszusammensetzung und Gasgeschwindigkeit.
5. Optimaler Kompromiß aus dem irreversiblen Verhalten von Reaktionsgas-Angebot bzw. Abscheidegeschwindigkeit und der davon abhängenden Reaktionszeit, ohne die für eine Infiltration notwendige offene Oberfläche frühzeitig zu versiegeln.
6. Hohe Infiltrationsgrade durch einen niedrigen Partialdruck im Reaktor.

Aufwendige Oberflächenbearbeitung nach bestimmten Zyklendauern entfallen, um häufig vorhandene starke Oberflächenbeschichtungen zu entfernen und das Gefüge für die Infiltration wieder zu öffnen.

Beim CVI-Prozeß sind verschiedene Gasphasentransportprozesse notwendig, um den pyrolytischen Kohlenstoff in das CFC-Gefügeinnere zu transportieren: (Bild 8)

1. Konvektiver und diffuser Stofftransport der Reaktionspartner von der Hauptströmung durch eine Grenzschicht an die äußere Oberfläche des Formkörpers;
2. Gasphasentransport der Reaktionspartner durch einen Diffusionsvorgang von der äußeren Oberfläche durch die Kapillaren in das Werkstück;
3. Chemische Reaktion und Abscheidung an und zwischen den Fasern bzw. gleichmäßige Auffüllung der Porenräume;
4. Abtransport der gasförmigen Reaktionsnebenprodukte durch einen Diffusionsvorgang von der inneren Oberfläche durch die Poren und Kapillaren an die äußere Oberfläche;
5. Stoffübertragung der gasförmigen Reaktionsprodukte von der Phasengrenzfläche in die Hauptströmung.

Die Diffusionskoeffizienten der gasförmigen Spezies können bei definierten Poren theoretisch abgeschätzt werden. Soll eine vollständige Infiltration gelingen, so muß die Reaktionsgeschwindigkeit der Kohlenwasserstoff-Zersetzung viel kleiner als die Diffusionsgeschwindigkeit, sowohl im laminaren Grenzfilm als auch in den

Porenräumen sein. Es tritt dann praktisch kein Konzentrationsgradient zwischen konvektiv durchmischten Gasraum und dem Poreninneren auf. Ist die Reaktionsgeschwindigkeit schneller, so tritt eine Verarmung der Reaktionsgase infolge ihrer Zersetzung längs ihres Wegs in das Innere des porösen Formkörpers auf. Die Folge ist eine verstärkte Abscheidung in der oberflächennahen Zone, was zu einem schnellen Zuwachsen der Porenhäse bzw. Kapillaren führt. Ist die Diffusion im laminaren Grenzfilm langsamer als die Reaktionsgeschwindigkeit, so kann nur noch die Substratoberfläche beschichtet werden. Eine hohe Infiltrationsrate ist nur bei möglichst tiefen Temperaturen möglich, denn bei niedrigen Temperaturen ( $< 1400^{\circ}\text{C}$ ) sinkt die Reaktionsgeschwindigkeit bzw. die Abscheiderate beträchtlich, was die sehr langen Prozeßzeiten für die Porenverdichtung durch Gasphaseninfiltration von Wochen und Monaten erklärt und nur durch die erfindungsgemäße optimale Prozeßparameterabstimmung verkürzt werden kann.

Das Kohlenwasserstoff-/Schutzgasgemisch diffundiert durch das poröse Substrat und zersetzt sich an der Faser Oberfläche zu Kohlenstoff und gasförmigem Wasserstoff. Der Kohlenstoff wird auf der Faser Oberfläche abgeschieden und baut allmählich Bindebrücken zwischen den Einzelfasern auf. Typische Abscheidetemperaturen beim erfindungsgemäßen Verfahren sind  $900$  bis  $1250^{\circ}\text{C}$  und Drücke von  $1$  bis  $500$  Torr bei Reaktionszeiten zwischen  $50$  und  $150$  h. Die Vorteile des beschriebenen Verfahrens sind neben der guten Reproduzierbarkeit, die einfache Technik, konstante Matrixeigenschaften, definierte elektrische Widerstände, eine hohe Dichte, eine große Geometrievielfalt und die ausgezeichnete Graphitierbarkeit.

Eine weitere Möglichkeit die Zersetzungsreaktion geschwindigkeitsbestimmend zu gestalten, liegt in der Herabsetzung der Durchflußraten (Gaskonzentrationen) der Reaktivgaskomponenten, so daß die Reaktanten mit verlängerter Lebenszeit in die Poren diffundieren können. Die Reduzierung des Gesamtgasflusses bzw. Druckes erhöht darüberhinaus die mittlere freie Weglänge und damit die Diffusivität in die Poren. Bei sehr kleinen Porendurchmessern ist eine Infiltration nicht mehr möglich. Grundsätzlich kann festgestellt werden, daß je größer die offene Porosität der Verbundkörper ist und je größer die Einzelporen sind, umso günstiger ist die Möglichkeit der Gasphaseninfiltration. Der niedrige Precursoranteil und die einstufige Imprägnierung mit Phenolharzen ist daher erfindungsgemäß nicht nur zeit-, energie- und damit kostensparend, sondern liefert darüberhinaus noch das gewünschte offene Gefüge bei trotzdem ausreichender mechanischer Festigkeit vor dem Infiltrationsprozeß.

Der CVI/CVD-Prozeß ist ein komplizierter Vorgang, bei welchen die entstehende Mikrostruktur des Pyrokohlenstoffs bei der Verdichtung eines Fasersubstrates von verschiedenen Parametern abhängt. Entscheidenden Einfluß auf die Mikrostruktur haben die folgenden Parameter: Abscheidungstemperatur, Gesamtdruck, Partialdruck des Pyrolysegases, C/H-Verhältnis des Pyrolysegases und die Strömungsgeschwindigkeit. Einfluß auf die entstehende Mikrostruktur hat auch das Fasersubstrat selbst, d. h. der Precursor, die Anordnung der Fasern im Substrat und die Körperdichte, also der Faser- und Matrixgehalt des zu verdichtenden Substrats. Die Mikrostruktur der CFC-Matrix kann je nach Wahl der oben angeführten Abscheidungsparameter von extrem anisotrop bis isotrop variieren. Die Abscheidegeschwindigkeit selbst müssen so gewählt werden, daß eine gleichmäßige Abscheidung im genannten Substrat bzw. quer durch das CFC stattfindet. Bei Abscheidungstemperaturen unter  $800^{\circ}\text{C}$  sind die Abscheidungsgeschwindigkeiten sehr gering und die Substratverdichtung dauert sehr lange, oberhalb von  $1400^{\circ}\text{C}$  ist diese zu groß, so daß die Oberfläche des Substrates mit Pyrokohlenstoff beschichtet und eine Abscheidung in das CFC-Innere nicht mehr möglich ist. Variationsmöglichkeiten sind hier durch verschiedenen hohen Strömungsgeschwindigkeiten des Gases gegeben. Vorteilhafterweise erhält man beim beschriebenen CVI-Prozeß einen rauh-laminaren Pyrokohlenstoff mit RL-Struktur und frei von Mikrorissen, welcher die höchste thermische Leitfähigkeit und den geringsten elektrischen Widerstand, im Gegensatz zur GL-Struktur (glattlaminar) und ISO-Struktur (isotrop) besitzt.

Beim erfindungsgemäßen CVD-Prozeß (Chemical Vapour Deposition) wird das heranströmende Gas bzw. die Gasmischung thermisch an dem heißen CFC-Heizelement beliebiger Geometrie zersetzt. Die nichtflüchtigen Bestandteile dieser Zersetzung, z. B. Kohlenstoff bildet Keime, welche zum Wachstum neigen und eine Schicht auf dem Heizer bilden.

Die Reaktionsgeschwindigkeit an der Oberfläche ist wegen der erhöhten Temperatur so groß, daß sich Verarmungszonen in Oberflächennähe bilden. Die Abscheidegeschwindigkeit wird dann durch den Transport der reaktiven Komponenten durch diese Verarmungszone bestimmt.

Das erfindungsgemäße Verfahren sieht vor, daß die CVI-behandelten CFC-Heizelemente beliebiger Geometrie durch eine Chemische Gasphasenabscheidung (CVD) mit einer gasdichten pyrolytischen Kohlenstoffschicht in einer Stärke von  $10$  bis  $3000\text{ }\mu\text{m}$  versiegelt wird und somit vorteilhafterweise keine offene Porosität bzw. aktive innere Oberfläche mehr vorliegt und so der Oxidationsschutz gegenüber herkömmlichen CFC-Formkörpern wesentlich verbessert wird. Desweiteren werden durch diese CVD-Versiegelung extrem hohe Reinheiten von  $< 2$  ppm erzielt und so zu erwartende Reaktionen bzw. Dekontaminationen zwischen Heizer und Ofenbeatz sowie Prozeßgasen auf ein Minimum reduziert. Durch die CVD-Versiegelung mit pyrolytischem Kohlenstoff kann vorteilhafterweise auch der Heizerquerschnitt und damit der elektr. Widerstand eingestellt als auch korrigiert werden. Diese erfindungsgemäße Chemische Gasphasenabscheidung von PG erfolgt bei Temperaturen zwischen  $1200$  und  $2000^{\circ}\text{C}$  und einem Druck zwischen  $1$  und  $950$  mbar, wobei als Trägergase Argon und/oder Stickstoff sowie als Reaktionsgase Kohlenwasserstoffe angeboten werden. Besonders vorteilhaft ist auch, daß man die aus der Chemischen Gasphaseninfiltration (CVI) erhaltene Pyrokohlenstoffmatrix als auch die Pyrokohlenstoffschutzschicht aus der Gasphasenabscheidung (CVD) bei Temperaturen von  $> 2000^{\circ}\text{C}$  graphitieren kann und so gezielt Einfluß auf den Widerstand bzw. die Wärmeleitfähigkeit genommen werden kann. Mit CVD-Prozessen können nach dem erfindungsgemäßen Verfahren im Gegensatz zum CVI auch sehr hohe Beschichtungsgeschwindigkeiten erreicht werden. Diese maximale Beschichtungsgeschwindigkeit wird erreicht, wenn der Abscheidungsprozeß durch den Gasphasentransport kontrolliert wird, d. h. die Umsetzung an das abzuscheidende Material an der Oberfläche ist nicht geschwindigkeitsbestimmend. In der Nähe der Oberfläche bildet



sich die angesprochene Verarmungszone aus, durch die das reaktive Gas vorwiegend durch Diffusion transportiert wird. Die wichtigsten Prozeßparameter für die Abscheidung im CVD-Reaktor sind die Temperatur, die Gaszusammensetzung, Gasdruck und die Strömungsverhältnisse am Bauteil und im Reaktor. Für die Morphologie der Schicht sind Keimbildung und -wachstum auf dem Bauteil und die Oberfläche entscheidend. Bei nichtporösen Werkstoffen erfolgen Adsorption, Chemische Reaktion und Desorption nur an der äußeren Oberfläche.

Eine weitere erfindungsgemäße Ausgestaltung des Verfahrens sieht vor, daß man ebenfalls über die Chemische Gasphasenabscheidung pyrolytisches Bornitrid (PBN) auf den CFC-Heizelementen selbst und/oder auf eine vorher aufgebraute pyrolytische Kohlenstoffschicht abscheidet und so vorteilhafterweise die Chemische Resistenz sowie die Oxidationsbeständigkeit (dauerhaft bis 1100°C) weitererhöht und die Benetzungsfähigkeit auf ein Minimum reduziert wird. Außerdem können, im Gegensatz zu herkömmlichen CFC-Elementen, durch die gasdichte pyrolytische Bornitridschicht auf den CFC-Heizern bei Reinstprozessen störende C-/CO- und CO<sub>2</sub>-Verunreinigungen unterbunden werden. Äußerst günstig ist auch, daß die PBN-Schicht elektr. nichtleitend ist, so daß der Heizer selbst als Tragelement für den Ofen- und Chargieraufbau genutzt werden kann. Das erfindungsgemäße Verfahren zur Chemischen Gasphasenabscheidung von PBN erfolgt bei Temperaturen zwischen 1000 und 2100°C, wobei während des Prozesses ein Druck zwischen 1 und 950 mbar aufrecht erhalten wird und als Reaktionsgase sogenannte Borträger wie z. B. Borchloride, -halogenide-fluoride etc. verwendet werden.

Siliciumcarbid (SiC) ist zweifellos der vielzitierteste Hochtemperaturstoff, insbesondere wenn es um den Oxidationsschutz, als Schutz gegen mechanischen Verschleiß und chem. Angriff u. a. von Metallschmelzen und eine gute Hochtemperaturfestigkeit geht.

Bekannt ist die Abscheidung von SiC-Schichten aus der Gasphase auf Graphitkörpern durch Reduktion von silicium- und kohlenstoffhaltigen Verbindungen, wie z. B. CH<sub>3</sub> SiCl<sub>3</sub> zum Schutz des Trägers gegen Oxidation. Hierbei wächst auf dem erhitzten Trägermaterial eine mehr oder weniger dichte SiC-Schicht auf, die je nach dem Ausdehnungskoeffizienten des Trägers mehr oder weniger stark haftet. Um nun den unter der Schicht liegenden Träger wirklich gut vor Oxidation zu schützen, müssen relativ dicke Schichten von 10—1000 µm Stärke abgeschieden werden. Äußerst nachteilig ist jedoch, daß diese dicken Schichten gegenüber Rißbildungen, vor allem bei Abweichung der Ausdehnungskoeffizienten zwischen Träger und Schicht, besonders empfindlich sind. Natürlich kann die angesprochene Sprödigkeit der Graphitheizelemente durch diese SiC-Beschichtung auch nicht minimiert werden. Unbeschichtete Graphitmaterialien weisen eine poröse Oberfläche auf, die beträchtliche Mengen Fremdgase aufnehmen als auch abgeben können, so daß die Forderung nach geringer Gasabgabe von unbeschichtetem Graphit nicht erfüllt werden kann und somit Graphitheizelemente für den Reinstraumeinsatz ungeeignet sind. Die SiC-Beschichtung muß deshalb die Oberfläche verringern und die Poren gasdicht verschließen. Noch günstiger für eine Versiegelung der Graphit-Oberfläche ist eine Infiltration der Poren, wobei auch die Sperrwirkung der Schicht vor allem gegenüber metallischen Verunreinigungen wesentlich erhöht wird. SiC-Beschichtungen auf Graphit sind nur rißfrei und ohne Spannungen herstellbar, wenn einphasiges Schichtmaterial abgeschieden abgeschieden wird und zum anderen die Ausdehnungskoeffizienten von Schicht und Substratmaterial aufeinander abgestimmt sind, also als Substratmaterial ein isostatisch gepreßter Feinkorngraphit mit Ausdehnungskoeffizienten zwischen 4,3 und 4,9 · 10<sup>-6</sup>K<sup>-1</sup> (Ausdehnungsbereich von SiC) verwendet wird. Ebenfalls seit längerer Zeit bekannt ist, daß man die Spannungen und die damit induzierten Rißbildungen zwischen SiC-Schicht und Graphitsubstrat dadurch minimieren kann, daß man zunächst den Graphitformkörper mit einer Pyrographitschicht versieht und in einem anschließenden Verfahrensschritt die Pyrographitschicht bei Temperaturen von 1400°C einer siliciumhaltigen Verbindung und Wasserstoff aussetzt, wobei die Pyrographitschicht in eine Siliciumcarbidschicht umgewandelt wird.

Gegenüber Graphitsubstraten wird beim CFC, bedingt durch die Einlagerung der Fasern in dem Verbundwerkstoff und die damit verbundene Anisotropie, die Spannungsinduzierung bei einer SiC-Beschichtung noch verstärkt. Die Expansion von polykristallinem bzw. isotropem SiC und die des CFC-Werkstoffes parallel zu den Fasern (para-) und senkrecht (ortho) zu ihnen ergeben eine hohe Anisotropie der thermischen Expansion in diesen Werkstoffen, aber auch an den zu beschichtenden Oberflächen und führen daher zu zahlreichen Rissen.

Der vorliegenden Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Gasphasenabscheidung von SiC auf CFC-Heizelementen aufzuzeigen, bei dem dichte SiC-Schichten beliebiger Stärke auf den CFC-Träger aufgebracht werden können, und die noch dazu auch bei hohen Temperaturen weniger rißempfindlich sind. Diese Aufgabe wird dadurch gelöst, daß man bei hohen Verschleißanforderungen wie z. B. Abrieb, Korrosion und Oxidation, Diffusionssperren gegen Spaltprodukte an den CFC-Heizelementen beliebiger Geometrie die CFC-Oberfläche selbst und/oder die pyrolytische Kohlenstoff-Schutzschicht mit einer extrem harten und abriebfesten Siliciumcarbid-Schutzschicht versiegelt und so auch die Oxidationsbeständigkeit (bis 1600°C) wesentlich erhöht wird. Diese angesprochene SiC-Schutzschicht kann sinnvollerweise ebenfalls über die Chemische Gasphasenabscheidung (CVD) bei Temperaturen zwischen 1000 und 2000°C erfolgen, wobei während des Prozesses ein Druck zwischen 1 und 950 mbar aufrecht erhalten wird und als Reaktionsgase Silicium- und Kohlenstoffträgergase verwendet werden. Die Triebkraft für die Gasphasenabscheidung von SiC ist die thermische Instabilität der als Spender verwendeten gasförmigen Verbindungen. Von den Reaktionen, die prinzipiell für die Herstellung von SiC in Frage kommen, hat sich die thermische Zersetzung von Methylchlorsilanen, z. B. Methyltrichlorsilan (MTS) in Wasserstoff als die Beste herauskristallisiert, da man über die Substituenten das stöchiometrische Si-/C-Verhältnis leicht einstellen kann. Reaktive Spezies bei dieser Reaktion sind vor allem SiCl<sub>2</sub> als Siliciumspenderphase und die Methylgruppe als Kohlenstoffspenderphase. Da die einzelnen Bruchstücke des Methyltrichlorsilans voneinander getrennt an der Substratoberfläche reagieren können und da die Bruchstücke CH<sub>3</sub>-Radikal und SiCl<sub>3</sub> bzw. SiCl<sub>2</sub> unterschiedlich reagieren, sind je nach Wasserstoffgehalt in der Reaktionsgas Mischung, verschiedene Endprodukte zu erwarten. Während ein sehr hoher Wasserstoffanteil die Si-Abscheidung begünstigt, fördert ein niedriger Anteil die Abscheidung von Pyrokohlenstoff.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren können vorteilhafterweise einphasige SiC-Beschichtungen (ohne freies Si bzw. C) über einen weiten Temperaturbereich und ein breites Mischungsverhältnis hergestellt werden. Dieses breite Herstellungsspektrum wird durch einen geringen Druck im Reaktor während des CVD-Prozesses bewirkt. Grundsätzlich wurde festgestellt, daß sich mit abnehmendem Gesamtdruck die SiC-Ausbeute und somit die Abscheide- bzw. die Reaktionsgeschwindigkeit erniedrigt. Grund ist die mit sinkendem Gesamtdruck abnehmende Verweilzeit der Reaktionsgase in der Anlage sowie eine geringere Adsorptionsgeschwindigkeit der reaktiven Gasmischung an der CFC bzw. PG-Oberfläche. Des weiteren kann festgestellt werden, daß die Beschichtungsgeschwindigkeit mit zunehmender Temperatur ansteigt. Aus diesen beiden gegenläufigen Wirkungen (Druck und Temperatur) und deren Einfluß auf eine homogene Beschichtung bzw. eine effektive Ausbeute läßt sich erkennen, daß der Optimierung der Prozeßparameter beim erfindungsgemäßen Verfahren die größte Bedeutung zukommt. Die gleichmäßige Gasverteilung erfolgt über eine Düse sowie einen Verteilerboden, so daß ein Abscheidegradient im Prozeßreaktor vermieden werden kann (Abb. 9 u. 10).

Die in herkömmlichen Verfahren angesprochene Problematik der Rißbildung aufgrund der WAK-Anisotropie bzw. den daraus resultierenden thermischen Spannungen wird beim erfindungsgemäßen Verfahren dadurch ausgeschaltet, daß das CFC beim CVI-Prozeß mit pyrolytischem Kohlenstoff aufgefüllt wurde und somit bei der anschließenden SiC-Beschichtung nur noch geschlossene Oberflächen vorliegen. Durch die Infiltration des Pyrokohlenstoffs in die ehemals poröse CFC-Matrix (Eigenbindung) wird ein Eindringen von isotropem SiC in das anisotrope CFC verhindert, so daß es nur noch zu einer Verzahnung an der Oberfläche der CFC-Heizelemente kommt und dadurch vorteilhafterweise die hohe Anisotropie der therm. Expansion stark limitiert wird.

Eine weitere vorteilhafte Ausgestaltung sieht vor, daß man CFC-Heizelemente vor der SiC-Beschichtung mit einer dichten pyrolytischen Kohlenstoffschutzschicht versiegelt und diese als Haftvermittler bzw. als Zwischenschicht verwendet. Diese Zwischenschichten erfüllen unterschiedliche Funktionen: Zum einen können sie als Diffusionsbarrieren fungieren, um eine Diffusion bzw. Interdiffusion von Substratkomponenten mit den Hochtemperaturschichten zu vermeiden; zum anderen dienen sie als Ausgleich unterschiedlicher thermischer Expansionen bzw. als Haftvermittler, insbesondere um die angesprochenen Abplatzungen und Risse in der Oxidationsschutzschicht zu vermeiden. Denn je größer die angesprochene Rissigkeit der Schicht (z. B. durch eine Fehlanpassung der Schicht an den Untergrund) ist, umso mehr Sauerstoff diffundiert in den Composite hinein, d. h. umso katastrophaler ist der Gewichtsverlust durch Abbrand. Beim erfindungsgemäßen Verfahren sind solche Rißbildungen (auch bei zahlreichen Aufheiz- und Abkühlzyklen) nicht zu erwarten. Eine gute Ausgestaltung dieser Verfahrens-Option ist, daß zur Bildung von Siliciumcarbid im Gasgemisch nur eine siliciumhaltige Verbindung wie z. B.  $\text{SiHCl}_3$ ,  $\text{SiCl}_4$  oder  $\text{SiH}_4$  mit Wasserstoff angeboten werden muß, da der Kohlenstoff zur Bildung des SiC aus der pyrolyt. Kohlenstoffschicht entnommen wird und weiterhin, daß das Silicium nur mit der PG-Schicht reagiert und wegen dessen hoher Dichte nicht in das darunterliegende CFC eindringen kann.

Eine noch bessere Verzahnung zwischen den CFC-Heizelementen und/oder der pyrolytischen Kohlenstoffschutzschicht mit der Siliciumcarbidschicht kann nach dem erfindungsgemäßen Verfahren dadurch erreicht werden, daß man vor der CVD-Beschichtung mit SiC, daß CFC selbst und/oder die pyrolytische Kohlenstoffschicht mit metallischem Silicium aus der Dampfphase siliziert. Natürlich kann die Siliciumcarbid-Schicht auch über das Verdampfen von metallischem Silicium auf dem CFC selbst und/oder der Pyrographitschutzschicht bei entsprechender Temperatur ( $> 1430^\circ\text{C}$ ) gebildet werden.

Unter der Voraussetzung, daß die SiC-Schichten nach dem beschriebenen Verfahren rißfrei und das CFC-Gefüge keine offene Porosität besitzt, beruht der ausgezeichnete Oxidationsschutz von Siliciumcarbid auf der Bildung von  $\text{SiO}_2$ -Deckschichten, die erst bei hohen Temperaturen ( $\sim 1600^\circ\text{C}$ ) abdampfen. Das Siliciumdioxid ( $\text{SiO}_2$ ) hat die Funktion einer Passivierungsschicht, welche sich nach dem Ausschmelzen ( $> 1500^\circ\text{C}$ ) äußerst zähflüssig (hochviskos) verhält und einen geringen Sauerstoffdiffusionskoeffizienten besitzt und so die Durchoxidation verhindert wird.

Mit dem beschriebenen Verfahren können polykristalline SiC-Schichten von höchster Reinheit, hoher Härte, Feinkristallinität und guter Haftung hergestellt werden, die das CFC-Heizelement beliebiger Geometrie porenfrei und impermeabel versiegeln.

#### Beispiel 1

Für die optimale Auslegung eines Heizelementes aus CFC mit hohem Wirkungsgrad werden u. a. Daten wie die Arbeitstemperatur des Ofens, der Temperaturgradient, der Leistungsbedarf, die Trafodaten (Stromstärke, Spannung), die Zusammensetzung der Ofenatmosphäre, das Anwendungsgebiet, welche Werkstoffkombinationen realisiert werden und die Geometrien benötigt.

Zur Herstellung eines meanderförmigen Heizelementes mit einem Widerstand von exakt  $20\ \mu\Omega$  wurde eine CFC-Satingewebbahn mit den Abm.  $23 \cdot 0,5\ \text{m}$  und einer Wandstärke von  $\sim 0,28\ \text{m}$ , welche einen kontaktklebrigen Phenolharz (35 Gew.-% bezogen auf den Fasergehalt) enthielt, wurde auf einen Stahldorn mit einem Durchmesser von 400 mm in bekannter Weise gewickelt, so daß man nach Trocknung und Aushärtung des Harzes bei  $100-120^\circ\text{C}$  einen CFK-Zylinder mit einem Außendurchmesser von 410 mm, einem Innendurchmesser von 400 mm und einer Höhe von 500 mm erhält. Zur Pyrolyse bzw. Verkokung des Phenolharzes wurde der CFK-Wickelkörper in einem Vakuumofen in 24 Stunden auf  $1000^\circ\text{C}$  aufgeheizt, so daß man nach dem Prozeß einen porösen CFC-Zylinder mit einer Dichte von  $1,2\ \text{g/cm}^3$  vorliegen hatte. Nach der Verkokung wurde der CFC-Körper mit einer meanderförmigen Schlitzung gemäß vorliegender Berechnung bzw. Abb. 11 versehen:

Vorgabe:

Innendurchmesser: 400 mm, Außendurchmesser: 412 mm, Höhe ohne Fuß: 500 mm, Temperatur:  $2200^\circ\text{C}$ , Anfangsspannung: 20 V, Leistung: 40/50/60 KW

Mittlerer Durchmesser  $D_M = 406 \text{ mm}$   
 Umfang  $U = D_M \cdot \pi = 1276 \text{ mm}$   
 Heizlänge  $L = 500 \text{ mm} \cdot 6 = 3000 \text{ mm}$

$$\text{Querschnitt } A = \left( \frac{1276 \text{ mm}}{6} - 20 \text{ mm} \right) \cdot 6 \text{ mm} = 1156 \text{ mm}^2$$

$$\text{spez. elektr. Widerstand vor dem CVI/CVD-Prozeß: } \rho_1 = \frac{U}{I} \cdot \frac{A}{L} = 13,48 \mu\Omega \text{ m}$$

$$\text{Widerstand } R_1 = \frac{\rho \cdot L}{A} = \frac{13,48 \mu\Omega \text{ m} \cdot 3,000 \text{ m}}{1,156 \text{ m}^2} \quad R_1 = \underline{\underline{34,98 \mu\Omega}}$$

$$\text{spez. elektr. Widerstand nach dem CVI/CVD-Prozeß: } \rho_2 = 7,706 \mu\Omega \text{ m}$$

$$\text{Widerstand } R_2 = \frac{7,706 \mu\Omega \text{ m} \cdot 3,000 \text{ m}}{1,156 \text{ m}^2} = \underline{\underline{19,99 \mu\Omega}}$$

Bei 40 KW und 20 V  $R = 10 \mu\Omega$   
 und 30 V  $\rightarrow R = \frac{U^2}{P} \quad R = 22,5 \mu\Omega$

Bei 50 KW und 20 V  $R = 8 \mu\Omega$   
 und 30 V  $R = 18 \mu\Omega$

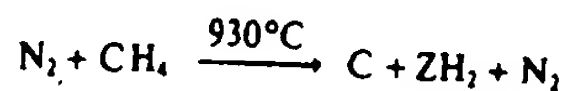
Bei 60 KW und 20 V  $R = 6,7 \mu\Omega$   
 und 30 V  $\rightarrow I = 3000 \text{ A} \quad R = 15 \mu\Omega$

Eine Messung des elektr. Widerstandes ergab an dem meanderförmigen CFC-Heizer einen realen Widerstand von  $\sim 36 \mu\Omega$ . Da der gemessene Widerstand weit über dem gewünschten Wert ( $\sim 20 \mu\Omega$ ) lag und dadurch die Leistungsaufnahme eingeschränkt war, wurden an dem CFC-Meander mehrere Gasphaseninfiltrationen durchgeführt. Als Prozeßgase kamen folgende Gase zum Einsatz:

Trärgas:	Stickstoff (5,0)	Reaktionsgas:	Methan (3,5)
Formel	$N_2$	Formel	$CH_4$
Reinheit Vol.-%	99,999	Reinheit Vol.-%	99,95
Molare Masse	28,01 g/mol	Molekulargewicht	16,04
Relative Dichte gegenüber Luft	0,967	Relative Dichte gegenüber Luft	0,555
bei 1013 mbar/0°C		bei 1013 mbar/0°C	
Verunreinigungen, vpm		Verunreinigungen, vpm	
$O_2$	3	$O_2$	10
$H_2O$	5	$N_2$	200
$C_nH_m$	0,2	$H_2$	20
Ar	3	$C_nH_m$	200
		$H_2O$	10
		Zündgrenzen in Luft:	
		obere Zündgrenze	15,0 Vol.-%
		untere Zündgrenze	5,0 Vol.-%
		Zündtemperatur	595°C

Die Chemische Gasphaseninfiltration (CVI) von pyrolyt. Kohlenstoff erfolgte nach folgenden Herstellungsparmetern:

Temperatur: 930°C  
 Vakuumdruck in der Reaktorkammer:  $\sim 50 \text{ mbar}$   
 Reaktionszeit: 25/50/75 h  
 Träger-/Reaktionsverhältnis: 10 : 1  
 Reaktionsgleichung:



In der folgenden Tabelle sind die Dichteänderungen bzw. die Änderungen des elektr. Widerstandes in Abhängigkeit von der Zeit dargestellt:

Reaktionszeit (3 Zyklen)	Ausgangsdichte	Enddichte	Gewichts- zunahme	Änderung des elektr. Widerstandes
0 h	1,2 g/cm <sup>3</sup>			36 $\mu\Omega$
nach 25 h	1,2 g/cm <sup>3</sup>	1,24 g/cm <sup>3</sup>	21%	33 $\mu\Omega$
nach 50 h	1,24 g/cm <sup>3</sup>	1,29 g/cm <sup>3</sup>	29%	29 $\mu\Omega$
nach 75 h	1,29 g/cm <sup>3</sup>	1,33 g/cm <sup>3</sup>	33%	35 $\mu\Omega$

Nach 75 h Gasphaseninfiltration hat sich der elektrische Widerstand des CFC-Heizers stark vermindert und liegt nur noch 5  $\mu\Omega$  über dem gewünschten Wert. Die mech. Festigkeitswerte des auf die beschriebene Art hergestellten CFC-Heizelementes liegen jetzt schon höher als gegenüber herkömmlichen Graphit- oder anderen CFC-Heizern. Der exakt geforderte Wert von 20  $\mu\Omega$  Widerstand wäre bei diesem Heizelement nach genau 105 h Gasphaseninfiltration erreicht. Da dieses Heizelement in Reinraumbedingungen eingesetzt werden soll, sollte dieser Heizmeander mit einer absolut gasdichten pyrolytischen Kohlenstoffschutzschicht von 200–300  $\mu\text{m}$  Stärke versiegelt werden. Der CVI-Prozeß wurde vorzeitig abgebrochen, da schließlich die PG-Schutzschicht den Leiterquerschnitt auch vergrößert und sinnvollerweise den elektr. Widerstand auf den gewünschten Wert von 20  $\mu\Omega$  vermindert. Bei dieser Gasphasenabscheidung (CVD) kamen die selben Gase zum Einsatz wie schon zuvor beim CVL, jedoch wurde die Beschichtung bei anderen Herstellungsparametern in der gleichen Anlage hergestellt:

Temperatur: 1500°C  
 Vakuumdruck: 100 mbar  
 Reaktionszeit: 10 h  
 Träger-/Reaktionsverhältnis: 5 : 1

Um den Abkühl- bzw. Aufheizzyklus zwischen dem CVI- und CVD-Zyklus und damit Zeit und Energie einzusparen, wurde nach Beendigung der Infiltration in 2 h linear auf 1500°C aufgeheizt und in einem kontinuierlichen Prozeß die Beschichtung vollzogen. Nach der PG-Beschichtung von 300  $\mu\text{m}$  weist der CFC-Heizmeander den geforderten elektr. Widerstand von 20  $\mu\Omega$  auf und zeichnet sich darüber hinaus durch eine hohe Festigkeit (> 200 N/mm<sup>2</sup>), eine hohe Reinheit (< 5 ppm), Gasdichtigkeit und eine verbesserte Oxidationsbeständigkeit aus (bis 800°C).

#### Beispiel 2

Ein gebrauchter CFC-Heizmeander herkömmlicher Bauweise zeigte nach 50 Ofenzyklen einen Widerstandsanstieg von ehemals 15  $\mu\Omega$  vor Inbetriebnahme auf 35  $\mu\Omega$  durch Abbrand. Weiterhin konnte im widerstandsbeheizten Ofen keine gleichmäßige Temperatur mehr erzielt werden. Der Abbrand entstand dadurch, daß die Ofenatmosphäre, in dem dieser eingesetzt war, nicht sauerstofffrei ist. Durch den erhöhten elektr. Widerstand konnte die Energieversorgung keine max. Leistung von 60 KW mehr liefern. Desweiteren änderten sich die Stromstärken-/Spannungsverhältnisse derart, daß an den Kontaktstellen Lichtbogen entstanden, welche die Stromanschlüsse anschmolzen.

Durch die erfindungsgemäße Gasphaseninfiltration von pyrolytischem Kohlenstoff wurde der bereits unbrauchbare Heizer in 120 h Reaktionszeit unter den gleichen Bedingungen wie in Beispiel 1 auf den ehemaligen Neu-Widerstand repariert. Sinnvollerweise diente dabei der zu reparierende Heizer selbst als Heizelement in der CVD-Anlage, so daß die Reaktorkammer voll für andere Produktionsaufgaben zur Verfügung stand. Die inhomogene Temperaturverteilung, welche der Heizer im Einsatz lieferte, wurde dadurch beseitigt, daß aufgrund der gefundenen Quadratfunktion der Abscheiderate in Abhängigkeit von der Temperatur während der CVI/CVD-Beschichtung mit pyrolytischem Kohlenstoff sich an den heißeren Stellen bedingt durch einen örtlich höheren elektr. Widerstand mehr PG abscheidet bzw. infiltriert, an den kälteren Stellen (örtlich niedrigerer elektr. Widerstand) weniger PG abscheidet und dadurch der elektr. Widerstand bzw. der Leiterquerschnitt exakt ausgeglichen werden kann und so absolut homogene Temperaturverteilungen im späteren Ofeneinsatz erzielt werden können.

Um eine schnelle Alterung dieses Heizelementes in nicht ganz sauerstofffreier Atmosphäre bei gleichzeitiger Einwirkung von chem. aggressiven Medien zu verhindern, wurde die CFC-Heizeroberfläche mit pyrolytischem Bornitrid aus der Gasphase versiegelt und so die Oxidationsbeständigkeit bis 1100°C bzw. die chem. Inertheit dauerhaft verbessert. Die CVD-Abscheidung von PBN erfolgte mit den aufgeführten Gasen nach folgenden Parametern:





## Verwendete Gase:

Wasserstoff gasförmig

Formel:  $H_2$   
 Reinheit: 99,999%

## Nebenbestandteile:

$O_2$  0,2 vpm  
 $N_2$  0,2 vpm  
 $H_2O$  0,5 vpm  
 $CO$  0,1 vpm  
 $CO_2$  0,1 vpm

Molare Masse: 2,016 g/mol  
 Siedepunkt bei:  
 1,013 bar  $-252,8^\circ C$   
 Gasdichte: 0,084 kg/m<sup>3</sup>  
 (15°C, 1 bar)  
 Schmelztemperatur:  $-259^\circ C$   
 Zündtemperatur:  $560^\circ C$

## Zündgrenzen in Luft:

obere Zündgrenze: 75,6 Vol.-%  $H_2$   
 untere Zündgrenze: 4,0 Vol.-%  $H_2$   
 Silan (5.0)  
 Formel:  $SiH_4$   
 Reinheit: 99,999 Gew.-%  
 Spez. Widerstand 2000  $\Omega cm$

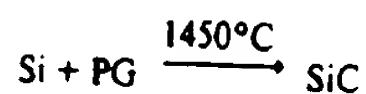
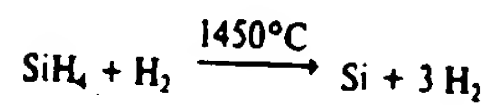
## Nebenbestandteile:

$O_2$  3 ppm  
 $N_2$  3 ppm  
 $C_nH_m$  1 ppm  
 $CO/CO_2$  1 ppm  
 $H_2O$  2 ppm  
 Chlorsilane 3 ppm  
 $H_2$  100 ppm  
 Molare Masse: 32,12 g/mol  
 Siedepunkt  
 bei 1,013 bar:  $-111,4^\circ C$   
 Relative Dichte  
 gegenüber Luft bei  
 1,013 bar, °C: 1,11

## Herstellungparameter:

Temperatur:  $1450^\circ C$   
 Vakuumdruck:  $\sim 50$  mbar

## Reaktionsgleichungen:



Dichlorsilan 3.0

Formel:  $SiH_2Cl_2$   
 Reinheit: Spez. Widerstand 150  $\Omega cm$

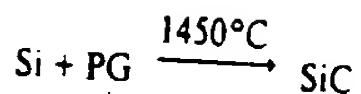
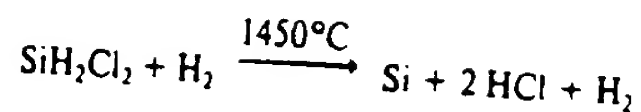
## Nebenbestandteile:

Andere Chlorsilane 0,1 Gew.-%  
 Kohlenstoff 1 ppm  
 Eisen 20 ppb  
 Bor 0,1 ppb  
 Phosphor 0,2 ppb  
 Arsen 0,1 ppb  
 Molare Masse: 101,01 g/mol  
 Siedepunkt bei:  
 1,013 bar  $8,4^\circ C$   
 Relative Dichte: 3,52  
 bei 1,013 bar/°C  
 Zündtemperatur: Selbstentzündung  
 oberhalb  $100^\circ C$

## Zündgrenzen in Luft:

obere Zündgrenze: 98,8 Vol.-%  
 untere Zündgrenze: 4,1 Vol.-%

oder



Reaktionszeit: 5 Stunden

Schichtstärke: 30–50 µm

Gasverhältnis  $\text{SiH}_4/\text{H}_2 = 1:1$  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2/\text{H}_2 = 1:1$ 

Während es sich beim Silan ( $\text{SiH}_4$ ) um ein farbloses, stehend riechendes, selbstentzündliches, giftiges Gas, das etwas schwerer als Luft ist und zu heftigen Reaktionen mit Spuren von Halogenen und anderen Oxidationsmitteln neigt, handelt es sich beim Dichlorsilan um ein farbloses, brennbares, stehend riechendes, sehr giftiges, korrosives, unter Druck verflüssigtes Gas, das deutlich schwerer ist als Luft.

Die auf dem CFC-Heizelement entstandene 30–50 µm starke SiC-Schicht war durch die Stärke der pyrolytischen Kohlenstoffschicht vorbestimmt, denn die SiC-Bildung beruhte auf der Reaktion des Gasgemisches  $\text{H}_2/\text{SiH}_4$  bzw.  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$  mit dem pyrolytischen Kohlenstoff. Die entstandene polykristalline SiC-Schicht war äußerst feinkristallin (< 5 µm), dicht und daher besonders abriebfest und oxidationsschützend.

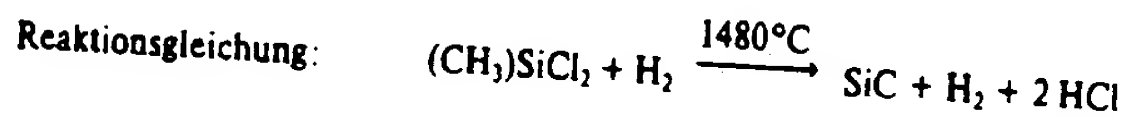
## Beispiel 5

Ein flächenförmiges Heizelement mit einem Widerstand von 25 µΩ wurde wie in Beispiel 4 gepreßt, verkocht und der Widerstand durch die CVI/CVD-Technik in 15h auf den exakt geforderten Wert eingestellt. Das CFC-Element war ebenfalls in 3h bei 1500°C mit einer 50 µm starken pyrolytischen Kohlenstoffschicht versehen worden. Da beim Einsatz dieses CFC-PG-Heizelementes mit enormem Verschleiß durch Abrieb und Korrosion zu rechnen war, wurde der Heizer mit einer 1000 µm starken Siliciumcarbid-Schicht wie folgt beschichtet:

Temperatur: 1480°C

Vakuumdruck: 50 mbar

Reaktionszeit: 24 h

Verwendete Gase: Dimethylchlorsilan (M T S)  
( $\text{CH}_3$ ) $\text{SiCl}_2$   
Wasserstoff ( $\text{H}_2$ )Gasverhältnis M T S/ $\text{H}_2$ : 1:4

Nach 24 h Reaktionszeit entstand eine 980 µm starke, absolut dichte und rißfreie feinkristalline Siliciumcarbid-schutzschicht mit einer ausgezeichneten Härte bzw. Abriebfestigkeit und einem andauernden Oxidationsschutz bis 1500°C. Auch nach 30 Aufheiz- und Abkühlzyklen konnten weder makroskopisch noch mikroskopisch Risse in der Schutzschicht aufgrund von thermischen Spannungen entdeckt werden.

Eigenschaftsvergleich

	Graphit	Konvert. CFC	Erfindungs- gemäßes CFC	Pyrolytischer Kohlenstoff PG	Pyrolytischer Bornitrid PBN
Dichte (g/cm <sup>3</sup> )	1,50-1,85	1,30-1,60	1,30-1,90*)	2,18-2,22	2,15
Spez. elektr. Widerstand (μΩm)	7-20				
Parallel zur Faserachse I		10-35	7-35*)	5	3000
Senkrecht zur Faserachse ⊥		80-110	60-110*)	3000	300 000
Reinheit (ppm)	5-5000	20-500	10	10	10
Aschegehalt (%)	0,1-1	0,05-0,25	0	0	0
Biegebruchfestigkeit (N/mm <sup>2</sup> )	20-80	150-200	200-310*)	120-125	75-85
Zugfestigkeit (N/mm <sup>2</sup> )	5-20	130-300	130-350*)	105-115	36-45
E-Modul (KN/mm <sup>2</sup> )	0,8-2,0	50-130	50-140*)	40-42	20
Bruchverhalten	spröde	pseudoplastisch	pseudoplastisch	pseudoplastisch ⊥ spröde I	pseudoplastisch ⊥ spröde I
Oxidationsbeständigkeit °C	600	450	800*)	900	1100
Offene Porosität (%)	15-30	5-40	0-10*)	0	0
Interlaminare Scherfestigkeit ILS (N/mm <sup>2</sup> )	-	8-25	20-45*)	-	-
Torsionsfestigkeit (N/mm <sup>2</sup> )	-	15-30	15-45*)	10-12	-
Wärmeleitfähigkeit WLF (W/m · K)	-				-
Parallel zur Faserrichtung I		40-130	40-180*)	200	63
Senkrecht zur Faserrichtung ⊥		5-30	5-30*)	1	3
Wärmeausdehnung WAK (10 <sup>-6</sup> · K <sup>-1</sup> )	3-8,5				
Parallel zur Faserrichtung		0-1	0-1	0,6	2,0
Senkrecht zur Faserrichtung		5-10	5-10		
Maximale Einsatztemperatur, °C	2800	2200	2500*)	3000	2500

\*) Abhängig von der Gasphaseninfiltrationsmenge.

## Patentansprüche

1. Herstellung von hochpräzisen Heizelementen aus CFC, dadurch gekennzeichnet, daß man die aus den bekannten Formgebungs- und Carbonisierungsverfahren erhaltenen CFC-Heizelemente beliebiger Geometrie, also die Kohlenstoffaserverstärkte poröse C-C-Matrix durch eine Chemische Gasphasenfiltration (CVI/CVD) mittels pyrolytischem Kohlenstoff infiltriert bzw. auffüllt und so über die Infiltrationsmenge von pyrolytischem Kohlenstoff bzw. die Reaktionszeit des CVI-Prozesses die Dichte ( $1,1 - 2,0 \text{ g/cm}^3$ ) und somit den Heizerquerschnitt bzw. den spez. elektrischen Widerstand durch die abnehmende Porosität auf den exakt geforderten Wert im Bereich zwischen 5 und  $50 \mu\Omega$  genau einstellen kann.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sich die erhaltenen CFC-Heizelemente durch die Chemische Gasphaseninfiltration/-abscheidung (CVI/CVD) mittels pyrolytischem Kohlenstoff durch eine äußerst niedrige Porosität, Eigenbindung, eine hohe Reinheit, bessere Oxidationsbeständigkeit und eine extrem hohe Festigkeit auszeichnen.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man in Harz getränkte Kohlefasergewebematten (Prepregs) um einen Dorn, der dem Innendurchmesser des Heizelementes entspricht, wickelt und so nach Trocknung und Aushärtung einen rotationssymmetrischen bzw. zylindrischen CFK-Körper erhält und/oder daß man mit Harz imprägnierte Kohlefasergewebematten (mehrlagig) bei gleichzeitiger Temperatur- und Druckeinwirkung einaxial verpreßt und so flächenförmige CFK-Körper erhält.
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß man anstatt C-Gewebematten in Harz getränkte C-Monofilamentfasern zum Wickeln verwendet.
5. Verfahren nach Anspruch 3 und 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Kohlefasergewebematten und/oder die C-Monofilamentfasern einen Phenolharz enthalten in einer 20 bis 50 Gew.-% entsprechenden Menge, bezogen auf den Kohlefasergehalt.
6. Verfahren nach Anspruch 3, 4 und 5, dadurch gekennzeichnet, daß die so nach Trocknung und Aushärtung erhaltenen CFK-Formkörper unter Schutzgas (Argon o. Stickstoff) und/oder Vakuumatmosphäre bei Temperaturen zwischen  $800$  und  $1200^\circ\text{C}$  carbonisiert bzw. verkocht werden und die enthaltene Harzmenge pyrolysiert.
7. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß durch die Chemische Gasphaseninfiltration mit pyrolytischem Kohlenstoff höhere mechanische Festigkeiten (Biegebruchfestigkeit, Zugfestigkeit, Druckfestigkeit, E-Module, Interlaminae Scherfestigkeit) erzielt werden als bei CFC-Materialien, die durch das Imprägnier- und Carbonisierungsverfahren hergestellt werden.
8. Verfahren nach Anspruch 1, 2 und 7, dadurch gekennzeichnet, daß sich die erhaltene CFC-Formkörper durch die Chemische Gasphasenabscheidung (CVI/CVD) mit pyrolytischem Kohlenstoff durch eine geschlossene Oberfläche bzw. ausschließlich geschlossene Porosität auszeichnen und somit hohe Reinheiten von  $< 5 \text{ ppm}$  erreicht und so auch die Oxidationsbeständigkeit verbessert wird.
9. Verfahren nach Anspruch 1, 2, 7 und 8, dadurch gekennzeichnet, daß der Gasphaseninfiltrationsprozeß mit pyrolytischem Kohlenstoff bei Temperaturen zwischen  $800$  und  $1400^\circ\text{C}$  durchgeführt wird.
10. Verfahren nach Anspruch 1, 2, 7, 8 und 9, dadurch gekennzeichnet, daß als Trägergas beim CVI-Prozeß Argon und/oder Stickstoff und als Reaktionsgas Kohlenwasserstoffe verwendet werden und während des Prozesses ein Druck von 1 bis 500 mbar im Reaktionsraum aufrecht erhalten wird.
11. Verfahren nach Anspruch 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die mit pyrolytischem Kohlenstoff angereicherten und auf einen bestimmten elektrischen Widerstand eingestellten CFC-Formkörper je nach geforderter Geometrie, Trafoauslegung und spez. elektr. Widerstand mit einer meanderförmigen Schlitzung versehen werden können.
12. Verfahren nach Anspruch 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die CFC-Heizelemente mittels einer Chemischen Gasphasenabscheidung (CVD) mit einer gasdichten pyrolytischen Kohlenstoffschicht zwischen 10 und  $3000 \mu\text{m}$  versiegelt wird und somit keine offene Porosität bzw. aktive innere Oberfläche mehr vorliegt und so der Oxidationsschutz erhöht wird.
13. Verfahren nach Anspruch 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß durch die CVD-Versiegelung der CFC-Heizelemente extrem hohe Reinheiten von  $< 2 \text{ ppm}$  erzielt werden und so zu erwartende Reaktionen zwischen Heizer und Ofenbesatz sowie Prozeßgasen auf ein Minimum reduziert und ein Reinstraumeinsatz möglich wird.
14. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß durch die CVD-Versiegelung mit pyrolytischem Kohlenstoff der Heizerquerschnitt und damit der elektr. Widerstand eingestellt als auch korrigiert werden kann.
15. Verfahren nach Anspruch 12 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß die Chemische Gasphasenabscheidung bei Temperaturen zwischen  $1200$  und  $2000^\circ\text{C}$  und einen Druck zwischen 1 und 950 mbar durchgeführt wird und als Trägergase Argon und/oder Stickstoff sowie als Reaktionsgase Kohlenwasserstoffe angeboten werden.
16. Verfahren nach Anspruch 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß man die aus der Chemischen Gasphaseninfiltration (CVI) erhaltene Pyrokohlenstoffmatrix als auch die Pyrokohlenstoffschuttschicht aus der Gasphasenabscheidung (CVD) bei Temperaturen von  $> 2000^\circ\text{C}$  graphitieren kann und so gezielt Einfluß auf den spez. elektr. Widerstand bzw. die Wärmeleitfähigkeit genommen werden kann.
17. Verfahren nach Anspruch 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß man über die Chemische Gasphasenabscheidung pyrolytisches Bornitrid auf den CFC-Formkörper selbst und/oder auf eine vorher aufgebrachte pyrolytische Kohlenstoffschicht abscheidet und so die Chemische Resistenz sowie die Oxidationsbeständigkeit (dauerhaft bis  $1100^\circ\text{C}$ ) weiter erhöht und die Benetzungsfähigkeit minimiert wird.
18. Verfahren nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß durch die gasdichte, pyrolytische Bornitrid-

schicht (PBN) auf den CFC-Heizelementen bei Reinstprozessen störende C-/CO-/CO<sub>2</sub>-Verunreinigungen unterbunden werden und die P-BN-Schicht elektr. nichtleitend ist.

19. Verfahren nach Anspruch 17 und 18, dadurch gekennzeichnet, daß die Chemische Gasphasenabscheidung von pyrolytischem Bornitrid bei Temperaturen zwischen 1000 und 2100°C durchgeführt wird und während des Prozesses ein Druck zwischen 1 und 950 mbar aufrecht erhalten wird und als Reaktionsgase sogenannte Borträger wie z. B. Borchloride, -halogenide, -fluoride etc. verwendet werden, welche bei Temperaturen oberhalb 1000°C freie Boratome abgeben. 5
20. Verfahren nach Anspruch 1 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß bei hohen Verschleißanforderungen durch Abrieb etc. an den CFC-Heizelementen die CFC-Oberfläche selbst und/oder die pyrolytische Kohlenstoff-Schutzschicht mit einer extrem harten und abriebfesten Siliciumcarbid-Schutzschicht versiegelt wird und so auch die Oxidationsbeständigkeit (bis 1600°C) wesentlich erhöht wird. 10
21. Verfahren nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, daß das Siliciumcarbid sekundär über das Verdampfen von metallischem Silicium auf dem CFC selbst und/oder der pyrolytischen Kohlenstoffschutzschicht gebildet wird.
22. Verfahren nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, daß die SiC-Schutzschicht über die Chemische Gasphasenabscheidung (CVD) bei Temperaturen zwischen 1000 und 2000°C erfolgt und während des Prozesses ein Druck zwischen 1 und 950 mbar aufrecht erhalten wird und als Reaktionsgase Silicium- und Kohlenstoffträgergase verwendet werden. 15
23. Verfahren nach Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, daß vor der CVD-Beschichtung mit SiC, daß CFC selbst und/oder die pyrolytische Kohlenstoffschicht durch metallisches Silicium siliziert wird. 20
24. Verfahren nach Anspruch 1 bis 23, dadurch gekennzeichnet, daß aufgrund der gefundenen parabolischen Abhängigkeit der Abscheiderate von der Temperatur während der CVI/CVD-Beschichtung mit pyrolytischem Kohlenstoff – wobei das zu beschichtende CFC-Heizelement selbst als Heizer im CVD-Reaktor dient – sich an den heißeren Stellen (Hot Spot z. B. an den Schlitzenden des Meanders) bedingt durch einen höheren örtlich höheren elektr. Widerstand mehr PG abscheidet, an den kälteren Stellen (örtlich niedrigerer elektr. Widerstand) weniger PG abscheidet und dadurch der elektr. Widerstand bzw. der Leiterquerschnitt gegenüber herkömmlichen CFC-Heizelementen auf der gesamten CFC-Leiterbahn exakt angeglichen werden kann und so absolut homogene Temperaturverteilungen im späteren Ofeneinsatz erzielt werden können. 25

---

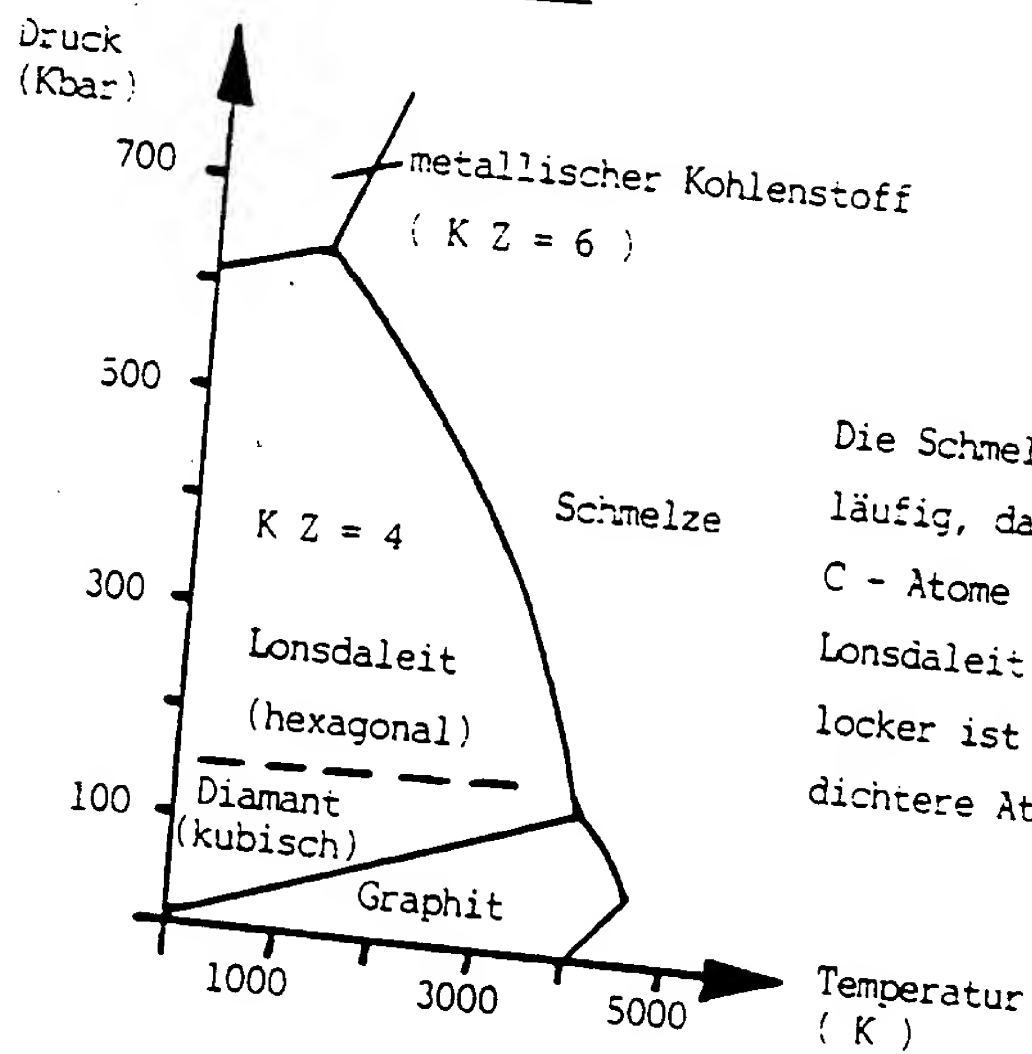
Hierzu 9 Seite(n) Zeichnungen

---



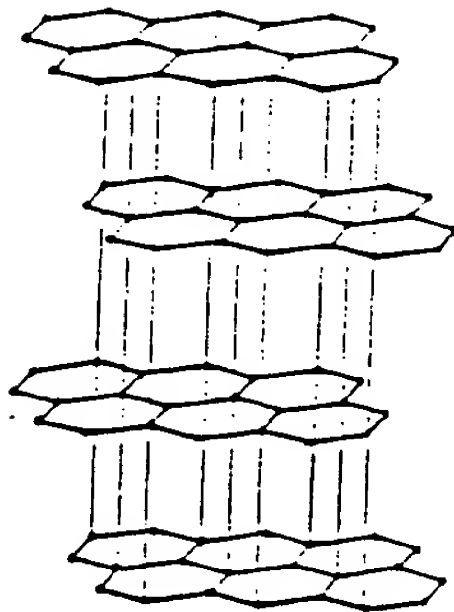
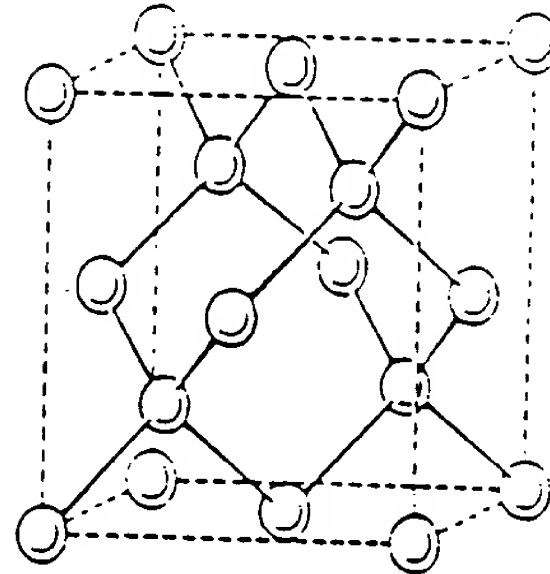
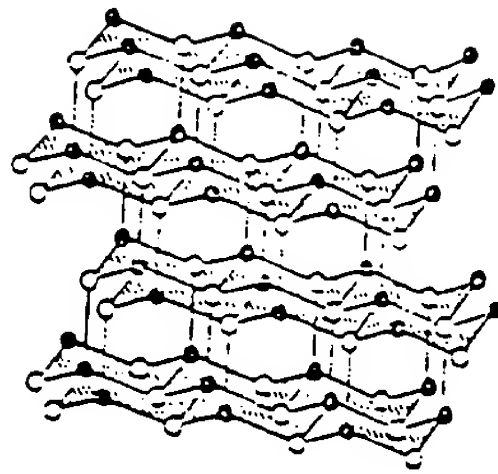
Abb.: 1

Einstoffsystem des Kohlenstoffs

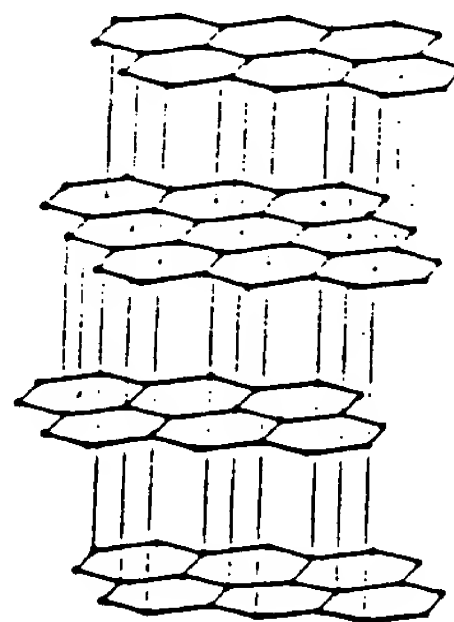


Die Schmelzdruckkurve ist rückläufig, da die Anordnung der C - Atome im Diamant - (bzw. Lonsdaleit -) Gitter mit K Z = 4 locker ist und die Schmelze eine dichtere Atomordnung besitzt.

Abb.: 2

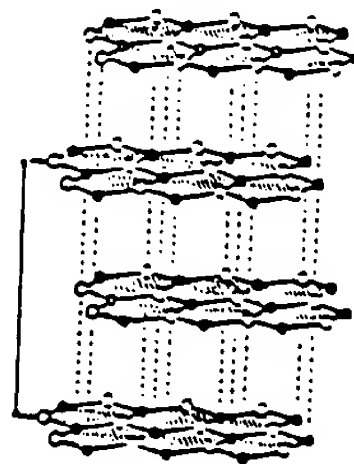


hexagonaler Graphit



rhomboedrischer Graphit

senkrecht zu den Schichtebenen:  
 — niedrige elektr. Leitfähigkeit  
 — großer W A K  
 — weich  
 — schmierfähig



parallel zu den Schichtebenen:  
 — hohe elektr. Leitfähigkeit  
 — niedriger W A K  
 — hohe W L F  
 — fest, steif, hart

ideale Graphitstruktur

gestörte Graphitstruktur

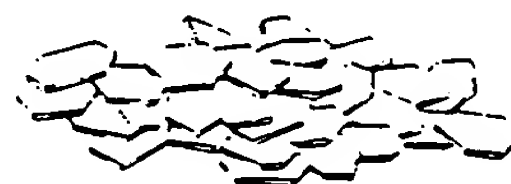
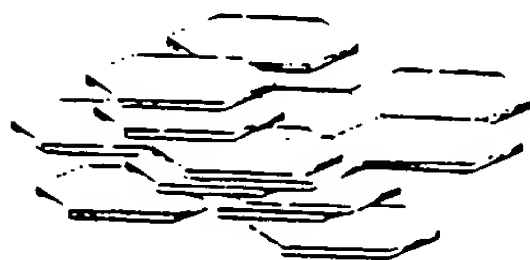
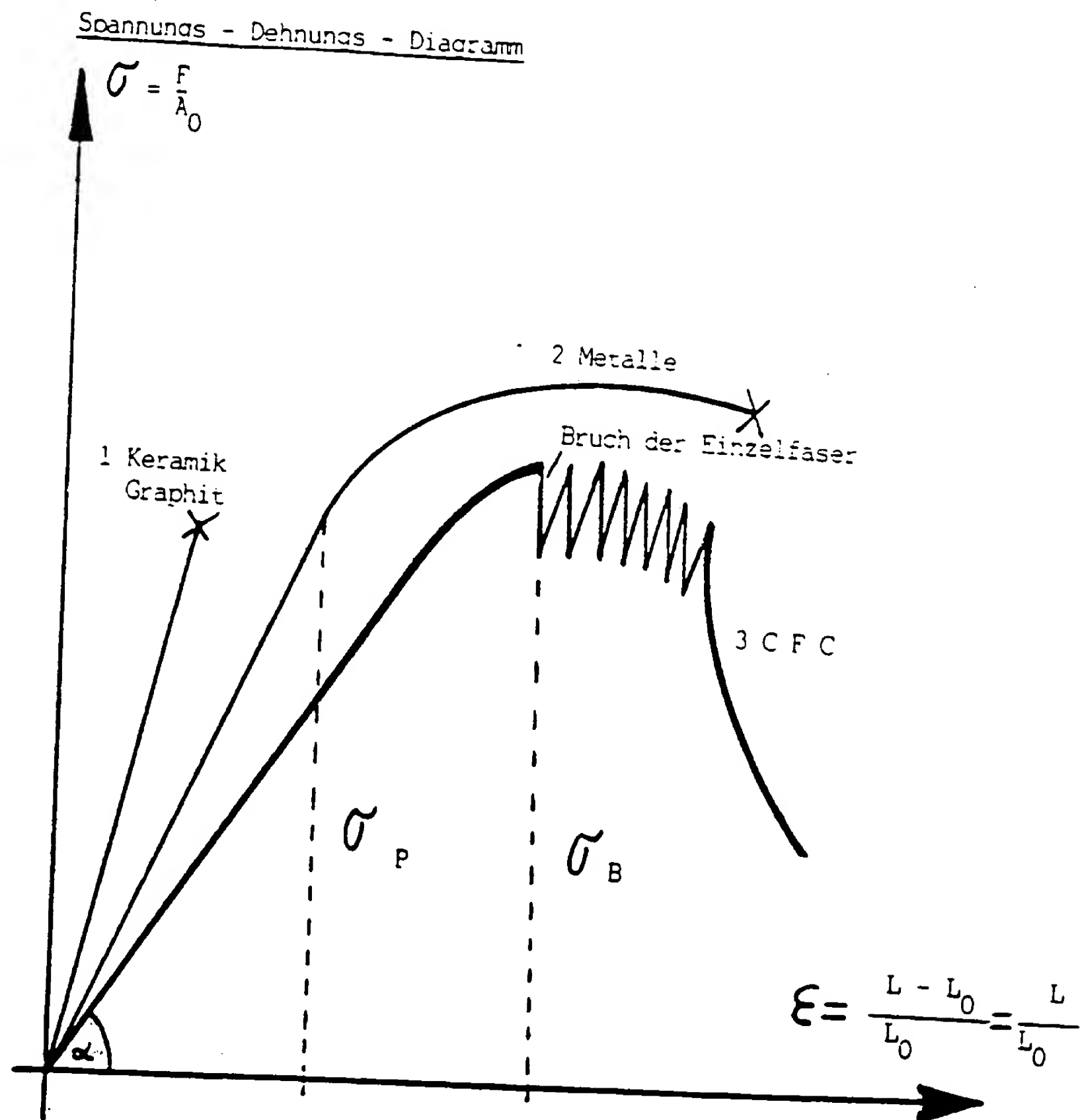


Abb.: 3



$\sigma_P$  = Proportionalitätsgrenze (Elastizitätsgrenze)  
 $\sigma_B$  = max. Festigkeit  
 im Hooke'schen Bereich: reversible Verformung  
 im duktilen Bereich : irreversible Verformung  
 Hooke'sches Gesetz  $E = \frac{\sigma}{\epsilon} = \tan \alpha$   
 $E$  = Elastizitätsmodul = wichtigste elastische Konstante

Abb.: 4

Fließschema:  
Elektrographitherstellung

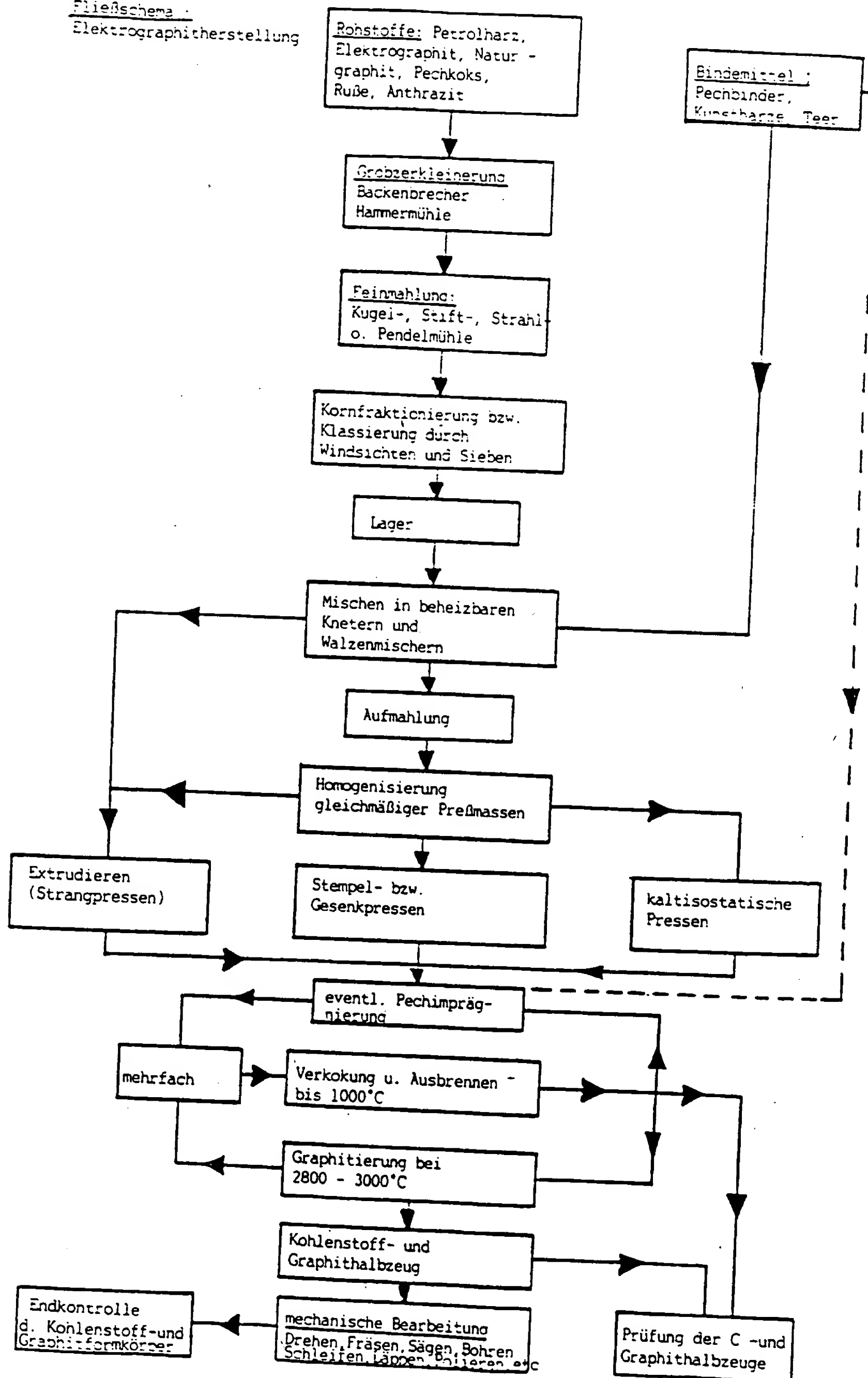


Abb.: 5

Herstellungsverfahren C F C bzw. C - C

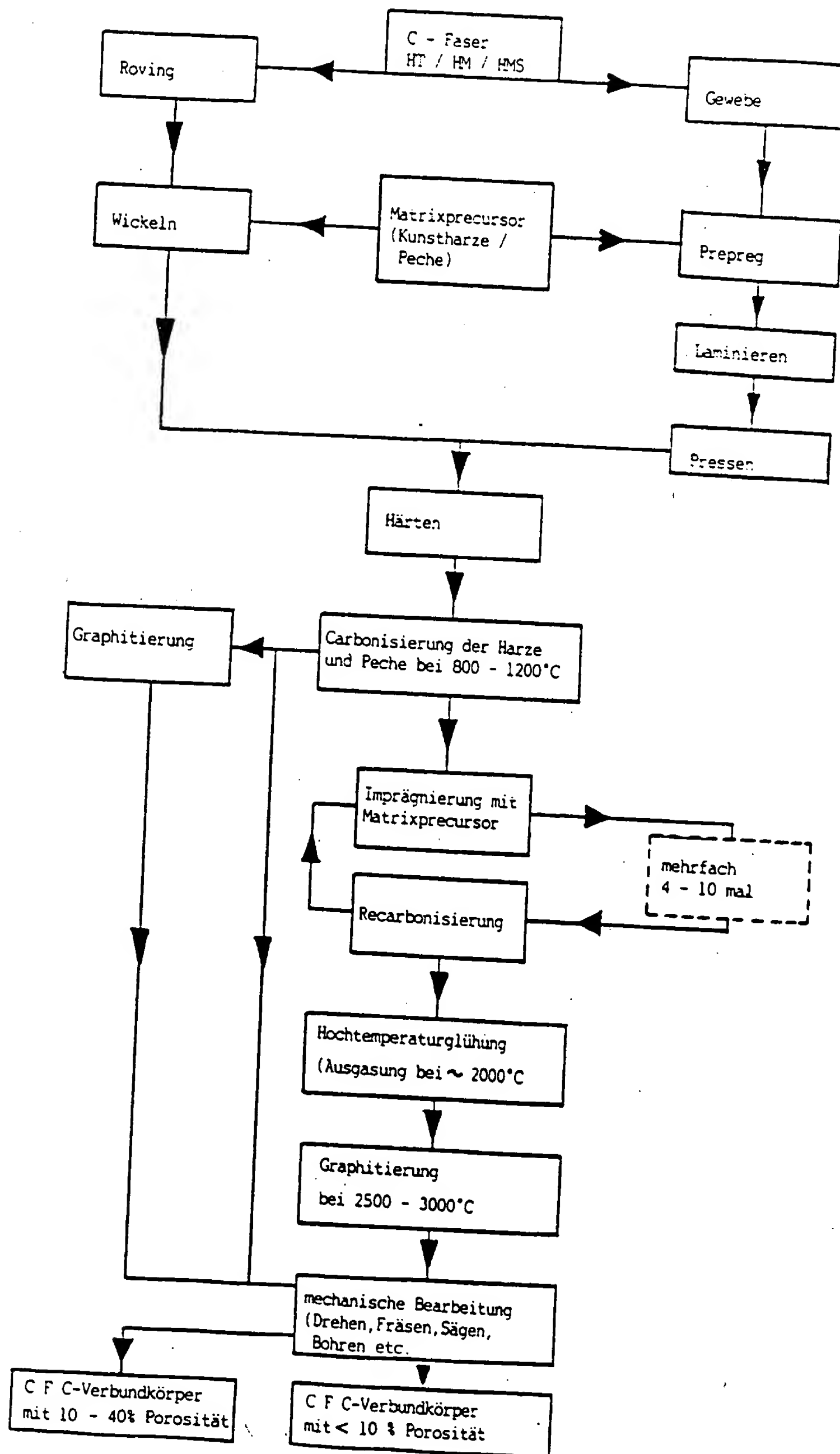
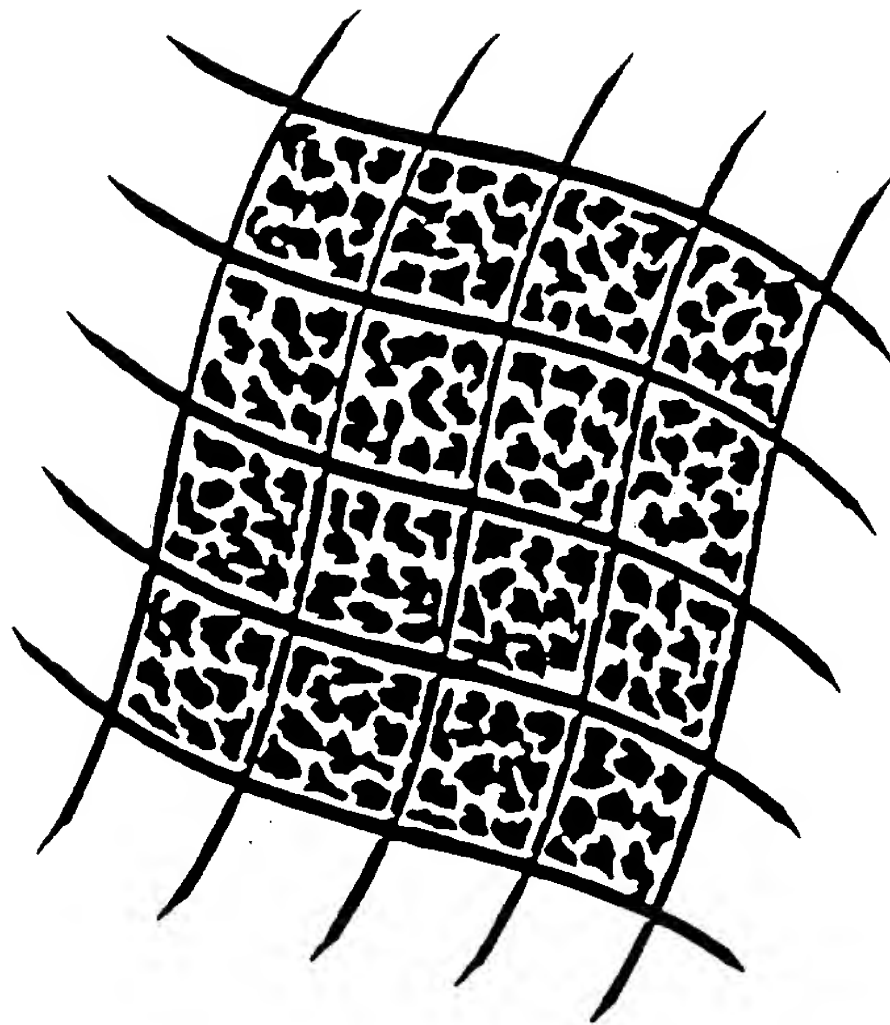


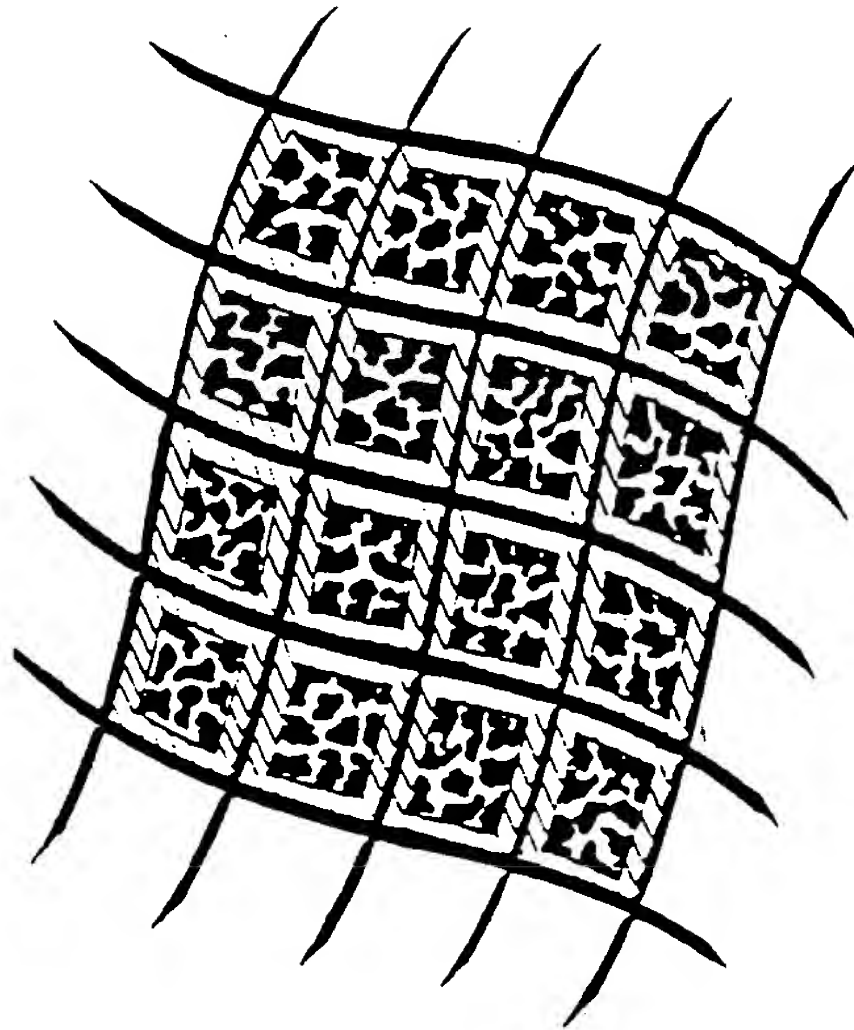


Bild 6 : Gefügeschema einer herkömmlichen und der erfindungsgemäßen CFC-Matrix

Matrixpore aufgefüllt  
mit Polymerkohlenstoff  
(Carbonisierung der Harze)



allseitige Beschichtung der  
Einzelfasern und Auffüllung  
der Porenräume



CFC-Matrix aus dem Imprägnier-  
und Carbonisierungsverfahren  
(keine Bindung zwischen Fasern und Matrix)

CFC-Matrix hergestellt nach dem CVI/-CVP-  
Verfahren und einer allseitigen Beschichtung  
der Einzelfaser (Eigenbindung zwischen  
Fasern und Matrix)

Bild 7 :

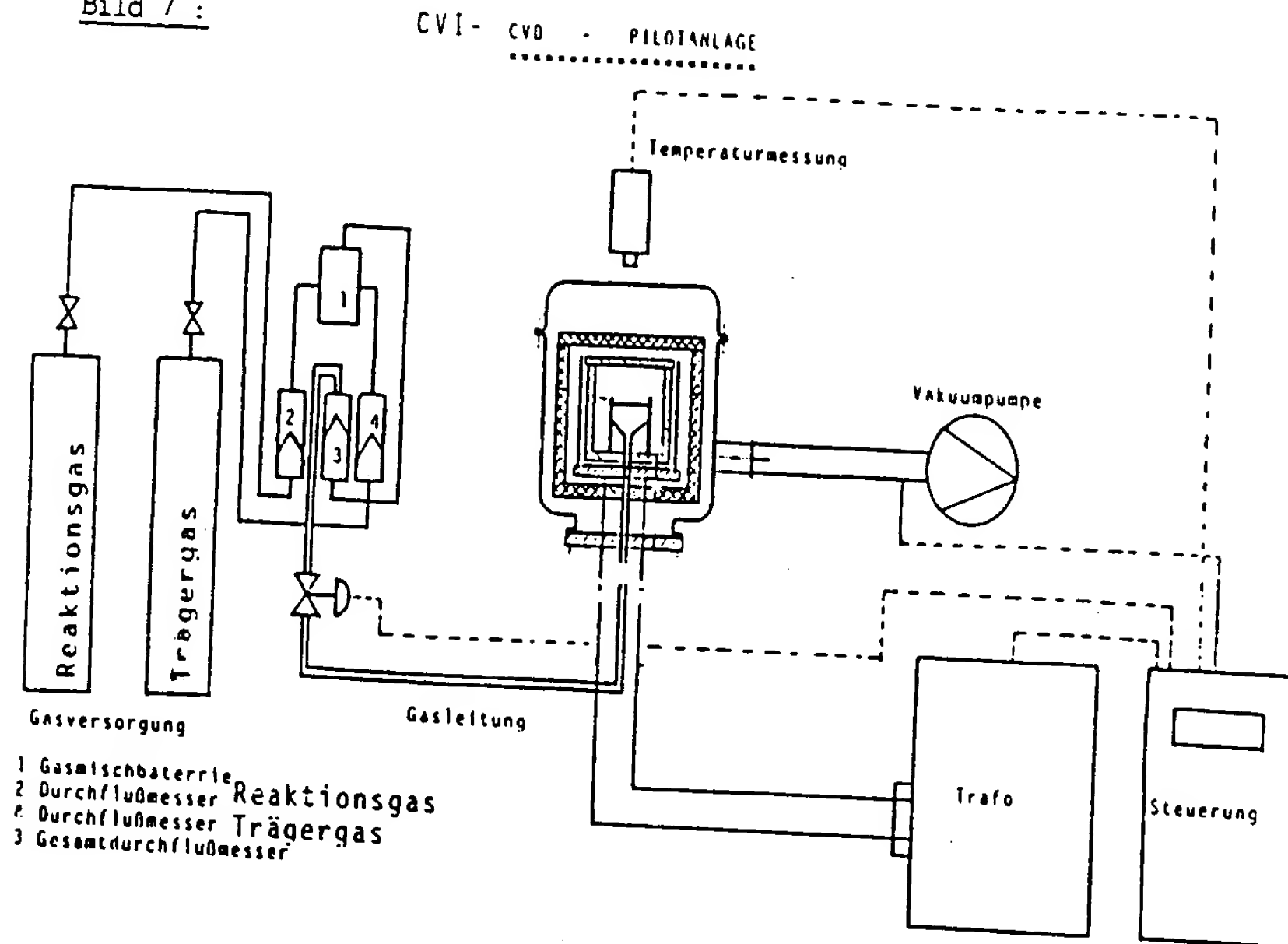


Bild 8 :

Schema einer Gasphaseninfiltration  
Transport aus der Gasphase

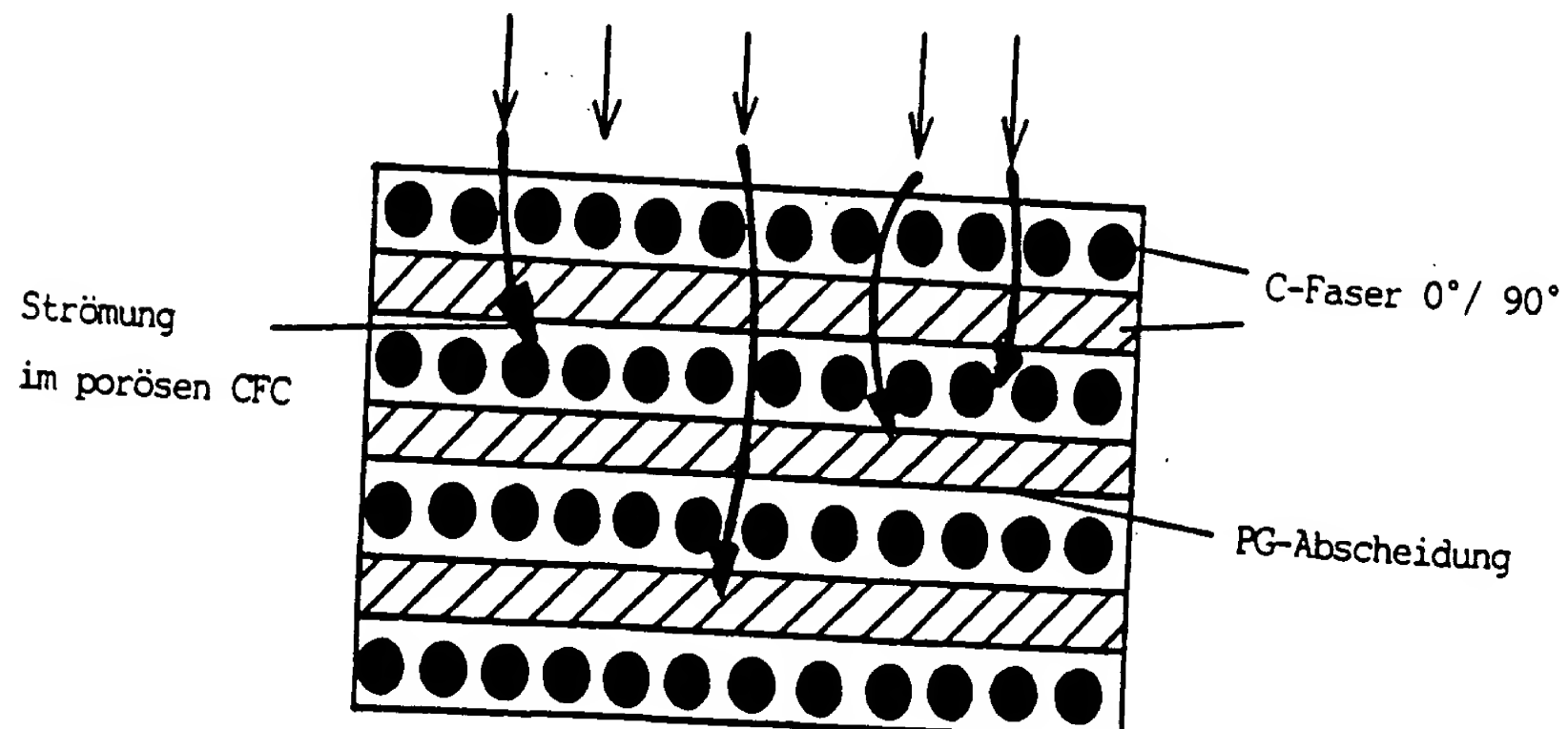


Bild 9 : Schutzbeschichtungen auf CFC - Heizelementen

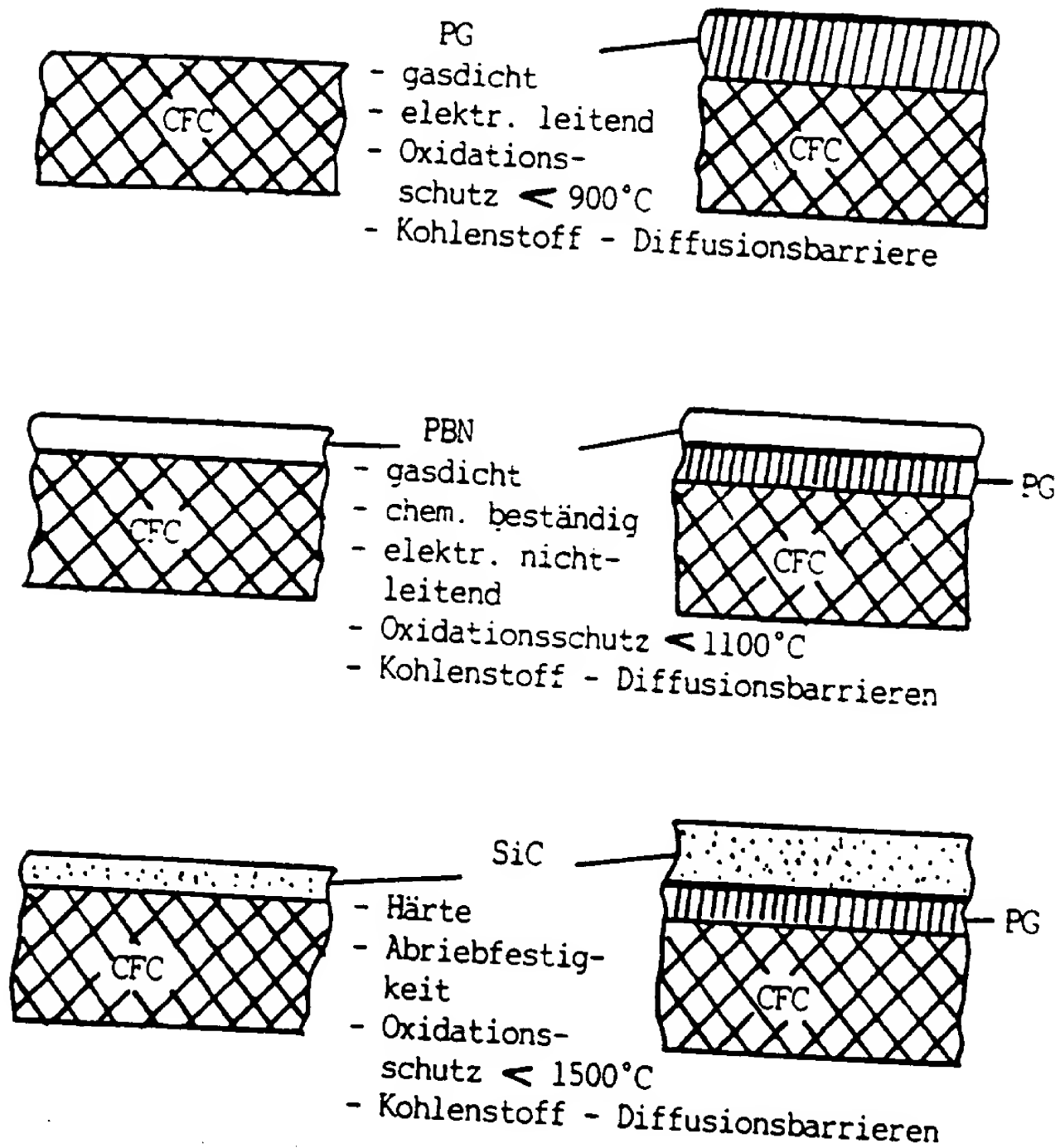


Bild 10 : Parabolischer Verlauf der Abscheiderate

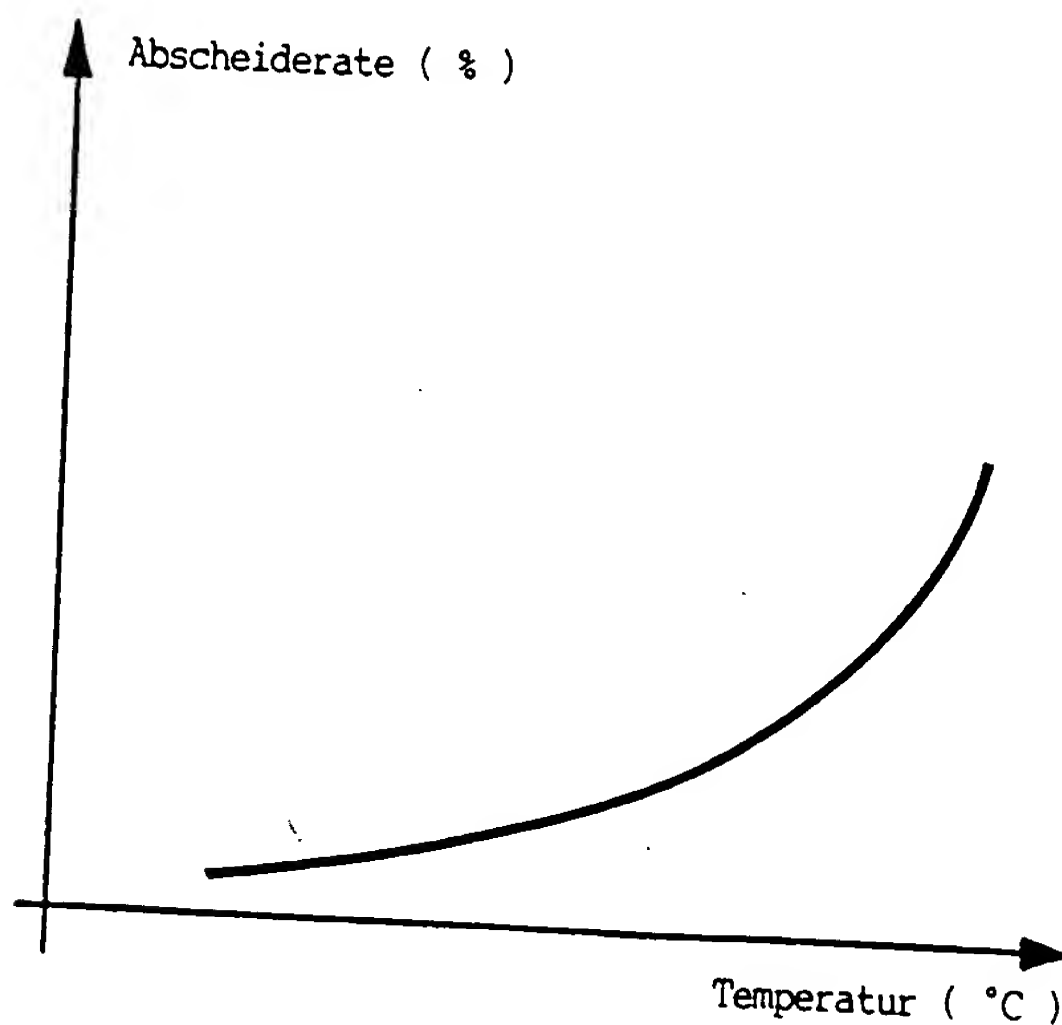


Bild 11: CFC - Heizmeander, Draufsicht

Maßstab 1 : 2

$r_1 = 200 \text{ mm}$

$r_2 = 205 \text{ mm}$

$r_3 = 230 \text{ mm}$

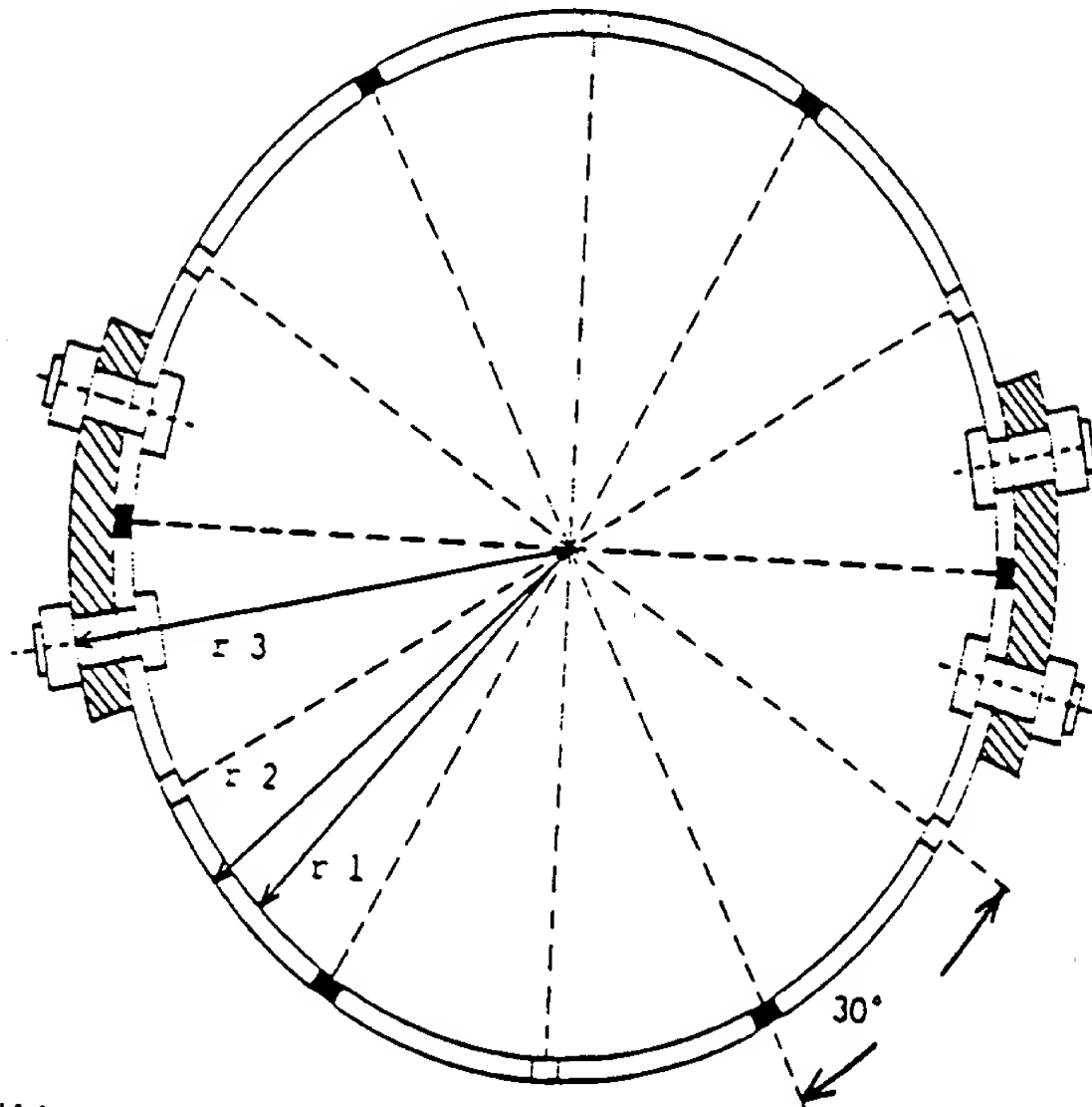


Bild 12: CFC - Heizmeander; Abwicklung  
Maßstab 1 : 2

